

SÉRIE A, N° 42.

N° D'ORDRE :

48

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

JOSEPH SEHNAL

PHARMACIEN

1^{re} THÈSE. — SOLUBILITÉS APPARENTES DES SELS DANS DIFFÉRENTS RÉACTIFS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 Juin 1909 devant la Commission d'examen

MM. LIPPMANN	<i>Président.</i>
LE CHATELIER	} <i>Examineurs.</i>
GUICHARD	

PARIS

ÉMILE LAROSÉ, LIBRAIRE-ÉDITEUR

11, Rue Victor Cousin, 11

1909

SÉRIE A, N° 42.

N° D'ORDRE :

48

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

JOSEPH SEHNAL

PHARMACIEN

1^{re} THÈSE. — SOLUBILITÉS APPARENTES DES SELS DANS DIFFÉRENTS RÉACTIFS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *26* Juin 1909 devant la Commission d'examen



MM. LIPPMANN *Président.*
LE CHATELIER } *Examineurs.*
GUICHARD }

PARIS

ÉMILE LAROSE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

11, Rue Victor Cousin, 11

1909

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM

Doyen..... P. APPELL, *Profess.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire.... G. DARBOUX. — Géométrie supérieure

Profess. honoraires. { L TROOST.
Ch WOLF
J. RIBAN.

Professeurs..... { LIPPMANN Physique
BOUTY..... Physique.
BOUSSINESQ Phys.mathém. et calcul des probabilités.
PICARD Analyse supér. et algèbre supérieure.
H. POINCARÉ..... Astronomie mathém. et mécan. céleste
Y. DELAGE Zoologie, anatomie, physiologie compar.
G. BONNIER Botanique.
DASTRE Physiologie
KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN..... Géographie physique.
GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
CHATIN..... Histologie.
PELLAT..... Physique.
HALLER..... Chimie organique.
JOANNIS..... Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET..... Physique — —
WALLERANT..... Minéralogie.
ANDOYER..... Astronomie physique.
PAINLEVÉ..... Mathématiques générales.
HAUG Géologie.
TANNERY..... Calcul différentiel et calcul intégral.
RAFFY Application de l'analyse à la géométrie.
HOUSSAY..... Zoologie.
H. LE CHATELIER. Chimie.
G. BERTRAND.. . Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale.
CAULLERY Zoologie, Évolution des êtres organisés.
C. CHABRIÉ..... Chimie appliquée.
G. URBAIN..... Chimie
N..... Zoologie, anatomie, physiol. comparée.

Professeurs-adjoints. { PUISEUX Mécanique et astronomie.
LEDUC..... Physique.
HADAMARD..... Calcul différentiel et calcul intégral
MATRUCHOT..... Botanique.
MICHEL Minéralogie.
BOUVEAULT..... Chimie organique.
BOREL Théorie des fonctions.
G. PRUVOT..... Anatomie comparée.

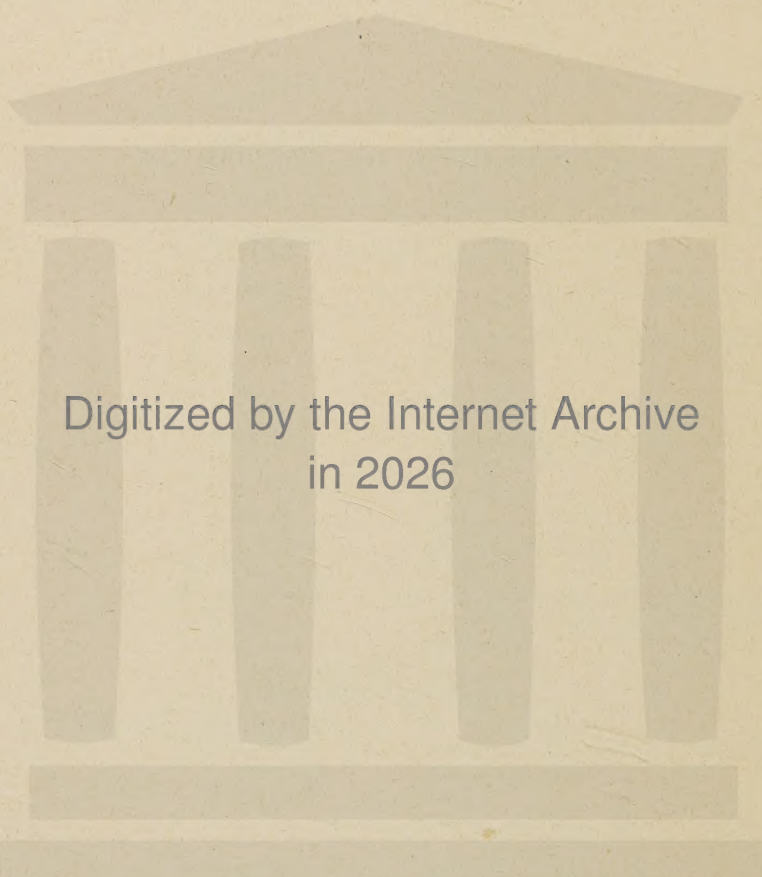
Secrétaire A. GUILLET.

A MONSIEUR H. LE CHATELIER

MEMBRE DE L'INSTITUT

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

*Hommage respectueux
et profonde reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

SOLUBILITÉ APPARENTE DES SELS DANS DIFFÉRENTS RÉACTIFS

INTRODUCTION

On observe fréquemment dans les analyses, que certains sels malgré leur solubilité insignifiante dans l'eau ont la propriété de se dissoudre en quantité considérable dans les dissolutions de différents sels ou acides.

Fresenius, en 1846, a fait le premier des recherches à ce sujet ; ses travaux ont été suivis par un grand nombre d'autres auteurs.

M. Ditte en 1878 (1) a établi un grand nombre de cas où la loi de Berthollet n'est pas applicable et où la réaction s'accomplit en sens inverse.

D'après les lois de Berthollet relatives à l'action des acides sur les sels, un acide décompose les sels dans les circonstances suivantes :

1^o Lorsque cette décomposition peut produire un acide insoluble ou seulement moins soluble que celui qui agit sur les sels ;

1. Ditte, *Annales de Chimie et Physique*, 5, 14, 1878.

2° Quand la réaction peut donner un acide plus volatil que celui que l'on emploie ;

3° Quand un sel insoluble ou moins soluble que le sel considéré dans les conditions de l'expérience peut se former.

L'auteur confirme les applications fréquentes de ces lois, mais seulement dans certaines circonstances, et non pas d'une manière absolue. Il a fait des expériences à ce sujet en traitant le sulfate de plomb par l'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau et a constaté que le chlorure de plomb est ainsi formé quoiqu'il soit plus soluble que le sulfate, et l'acide sulfurique est mis en liberté par l'acide chlorhydrique bien plus volatil que le premier.

Cette expérience a démontré que l'insolubilité d'un sel, la volatilité d'un acide ne sont pas les seules causes à intervenir, au moins quand les réactions s'effectuent entre les corps dissous dans l'eau, et que d'autres actions peuvent devenir prépondérantes.

On a prouvé ainsi que la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de plomb peut se produire dans des circonstances où la réaction inverse est également possible ; il en résulte qu'entre les deux réactions inverses, capables de prendre naissance au sein d'une même liqueur, il s'établit un état particulier d'équilibre qui vient limiter chacune d'elles.

Je me suis particulièrement attaché dans ce travail, à l'étude de la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau et dans les azotates.

Les recherches que je vais exposer sont, à la fois, chimiques et thermiques.

L'exposé qui va suivre sera divisé en sept chapitres :

Chapitre premier. — Généralités. Historique.

Chapitre II. — Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau.

Chapitre III. — Solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque.

Chapitre IV. — Solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de soude.

Chapitre V. — Solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux.

Chapitre VI. — Application de la loi de Van't Hoff.

Chapitre VII. — Dosage des sels de plomb dans les solutions de différents sels.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de chimie générale de la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, sous la direction de M. le professeur H. Le Chatelier, membre de l'Institut, qui n'a cessé de s'intéresser à mes recherches et de me prodiguer ses bienveillants conseils.

Je suis heureux de lui adresser mes remerciements les plus sincères et l'assurance de ma respectueuse gratitude.

CHAPITRE PREMIER

GÉNÉRALITÉS — HISTORIQUE

Acide chlorhydrique (1). — Si l'on met une dissolution d'acide chlorhydrique en contact avec un excès de sulfate de plomb, une partie du sulfate de plomb se décompose quel que soit le titre de cette dissolution, en formant du chlorure de plomb et l'acide sulfurique devient libre ; quand la réaction est terminée, il reste un précipité composé de sulfate de plomb en excès et de chlorure de plomb non dissous, puis une solution saturée de chlorure de plomb, renfermant en outre des acides sulfurique et chlorhydrique libres.

Si l'on dose ensuite dans la liqueur l'acide sulfurique qui s'y trouve, on constate que la quantité d'acide sulfurique libre correspond à une quantité équivalente d'acide chlorhydrique disparu sous forme de chlorure de plomb.

Aux températures voisines de 16°, les dissolutions d'acide chlorhydrique attaquent le plomb (sulf.) dès qu'elles contiennent par litre environ 7 grammes de

1. Ditte, *Annales de Chimie et Physique*, série 5, 14, 1878.

cet acide, au-dessous de ce titre on ne trouve que des traces de H^2SO^4 qui correspondent à une très petite quantité de PbSO^4 dissoute.

Les acides bromhydrique et iodhydrique (1) attaquent le sulfate de plomb comme l'acide chlorhydrique. Toutefois les réactions de ces deux acides présentent avec HCl une notable différence; lorsqu'on élève la température d'une liqueur bromhydrique ou iodhydrique la quantité de sulfate de plomb décomposé diminue au lieu d'augmenter comme cela se fait avec l'acide chlorhydrique, de sorte que la quantité d'acide sulfurique libre va en diminuant à mesure que la température de la solution s'élève.

L'acide fluorhydrique (2) n'attaque pas le sulfate de plomb. Ses dissolutions contenant par litre 27, 36 et 54 grammes d'acide fluorhydrique, mises en contact avec du sulfate de plomb, entre 15° et 100°, ne contiennent pas traces d'acide sulfurique même après 24 heures de contact.

Acide borique et les borates (3). — Une dissolution saturée à froid d'acide borique n'attaque même pas le PbSO^4 quand elle est bouillante.

Il en est de même des dissolutions des borates de potasse et de soude.

On ne trouve dans les liqueurs qu'une très petite quantité de sulfate de plomb qui y est simplement dissous.

1. Ditte, *Annales de Chimie et Phys.*, sér. 5, 14, 1878.

2. *Id.*

3. *Id.*

Acide carbonique (1) dissous dans l'eau sous la pression de l'atmosphère, n'attaque le sulfate de plomb ni à chaud ni à froid.

Acide azotique (2). — Les dissolutions titrées d'acide azotique mises en contact avec un excès de sulfate de plomb, le dissolvent en faible quantité et d'autant mieux que la liqueur est plus concentrée et plus chaude; il n'y a rien là qu'un simple fait de solubilité suivant les lois habituelles, les quantités de plomb et d'acide sulfurique sont dans les proportions voulues pour former du sulfate de plomb.

Températures	Acide azotique par litre	PbSO ⁴ dissous
13°	22,17	1,31
55°	»	2,35
100°	»	3,65
13°	371,94	12,27
50°	»	14,88
100°	»	19,58

Si on prend des dissolutions contenant une plus forte proportion d'acide azotique, le phénomène change de sens, la quantité dissoute devient plus petite à chaud qu'à froid et le fait s'exagère à mesure que la liqueur est plus concentrée; ainsi on trouve dans l'acide azotique pur du commerce :

1. Ditté, *Annales de Chimie et de Physique*, série 5, 14, 1878.

2. *Id.*

Tempé- ratures	Durée de l'expérience	Acide azotique par litre	PbSO ⁴ dissous
13°	2 heures	557,92	16,96
16°	20 heures	»	16,71
50°	10 minutes	»	14,09
120°	5 »	»	9,66
120°	30 »	»	9,13

Avec l'acide azotique fumant, contenant par litre 800 grammes d'acide anhydre au lieu de 857,1 qui correspondent à l'acide monohydraté, on trouve :

Températures	Durée de l'expér.	Acide azotique par litre	PbSO ⁴ dissous
13°	2 heures	800,05	0,78
50°	20 minutes	»	} pas de traces de plomb ni d'acide sulfurique.
80°	10 »	»	

L'action de l'acide azotique sur le sulfate de plomb ne ressemble donc en rien à celle qu'exercent les hydracides précédemment considérés.

Les nitrates de potasse et de soude n'ont pas d'action chimique sur le sulfate de plomb ; froides ou chaudes leurs dissolutions se bornent à en dissoudre une très petite quantité.

Carbonates alcalins (1). — Une dissolution de carbonate de potasse est entièrement décomposée par un excès de sulfate de plomb et toute trace de carbonate de potasse disparaît.

1. Ditte, *Annales de Chimie et Physique*, sér. 5, 14, 1878.

Si on ajoute à la liqueur un excès de PbSO_4 on trouve une quantité de sulfate de potasse supérieure à celle qui correspond à la dissociation du sel double par l'eau.

C'est le carbonate de plomb qui se forme et se combine avec une partie de sulfate de plomb en excès pour former un composé double, analogue au composé naturel (Leadhillite), mais non cristallisé.

Cette combinaison est stable en présence du sulfate de potasse, de sorte que tout se passe comme si la quantité de sulfate de plomb était insuffisante. Il suffit en effet d'ajouter un peu de ce sel, pour que le K_2SO_4 passe tout entier à l'état de sulfate double et que la quantité qu'on en trouve en dissolution corresponde rigoureusement à celle que donne sa dissociation par l'eau dans les mêmes conditions et températures.

Carbonate de soude (1). — Les choses ne se passent pas ainsi avec le carbonate de soude; le sulfate de plomb se décompose bien entièrement à froid; mais comme il ne se forme pas de sel double avec le sulfate de plomb celui-ci reste tout entier dans la liqueur.

Carbonate neutre d'ammoniaque (2) donne avec PbSO_4 une réaction analogue à celle qui s'effectue avec le carbonate de potasse.

Action de l'ammoniaque sur PbSO_4 (3). — Une dissolution d'ammoniaque, mise en contact d'un excès de sulfate de plomb l'attaque énergiquement, et le

1. *Annales de Chimie et Physique*, série 5, 14, 1878.

2. *Id.*

3. *Id.*

mélange se prend bientôt en masse, si bien qu'il est impossible dans ces conditions d'étudier ce qui se passe.

Avec une liqueur plus étendue on voit peu à peu toute odeur ammoniacale disparaître; le sulfate de plomb se transforme en sulfate d'ammoniaque tant qu'il y a de l'ammoniaque libre dans la liqueur et en même temps, l'oxyde de plomb hydraté se précipite; cet oxyde se combine avec du sulfate de plomb pour former le sulfate basique.

L'action du sulfate de plomb en excès sur l'ammoniaque consiste donc :

1. A la transformer en sulfate en formant de l'oxyde de plomb et par suite du sulfate basique.
2. A reproduire le sulfate double qui se dissocie sous l'influence de l'eau.

Action du sulfate de plomb sur les sels

Chlorure de sodium (1). — Comme l'acide chlorhydrique décompose le PbSO_4 , la décomposition est plus complète à froid; si on ajoute à une dissolution de sel marin du sulfate de plomb ce dernier est dissous en une quantité notable, la liqueur se sature de chlorure de plomb, et dépose en petits cristaux l'excès de ce sel, on obtient ainsi une solution contenant du sulfate de soude et du chlorure de plomb.

Si on chauffe la liqueur, le sulfate de soude réagit sur le chlorure de plomb et en précipite une partie.

1. Ditte, *Annales de Chimie et Physique*, série 5, 14, 1878.

Chlorure de potassium (1), comme de chlorure de sodium présente des propriétés analogues, décompose le PbSO_4 , si ce dernier est en petite quantité il se forme du sulfate de potasse et du chlorure de plomb ; mais un excès de PbSO_4 dans une solution de KCl forme un sel double de sulfate de plomb et de potasse.

Chlorhydrate d'ammoniaque (2), attaque le sulfate de plomb de la même façon que le chlorure de potassium, formant un sel double de sulfate de plomb et d'ammoniaque.

Bromure de potassium (3), *iodure de potassium*, *fluorure de potassium* et *cyanure de potassium* sont tout à fait comparables au chlorure de potassium, à cause de la formation d'un sulfate double de plomb et de potasse en présence d'un excès de PbSO_4 .

Chlorate de potasse. — Le phénomène est analogue à ce que l'on observe avec le chlorure de potassium. En présence d'une petite quantité de sulfate de plomb il se forme du sulfate de potasse et du chlorate de plomb qui se dissout en partie.

Si on ajoute un excès de PbSO_4 , le sulfate de potasse réagit sur PbSO_4 pour former un sel double de sulfate de plomb et de potasse.

Sa décomposition est plus complète à chaud qu'à froid.

L'action d'un excès de PbSO_4 sur une dissolution bouillante de chlorate de potasse, donne un moyen

1. *Annales de Chimie et Physique*, série 5, vol. 14, 1878.

2. *Id.*

3. *Id.*

très commode pour préparer de grandes quantités de chlorate de plomb.

Il suffit de filtrer la dissolution bouillante, elle abandonne par refroidissement le sel pur et cristallisé.

Acétate de soude (1) :

	PbSO ₄ dissous — gr.
100 parties contenant 2,05 d'acétate de soude anhydre + 1 goutte d'acide acétique	0,054
100 parties contenant 8,20 d'acétate de soude anhydre + 1 goutte d'acide acétique	0,900
100 parties contenant 41,00 d'acétate de soude anhydre + 1 goutte d'acide acétique	11,200

D'après l'auteur la température paraît avoir peu d'influence, la solution peut être précipitée aussi bien par l'acide sulfurique que par l'acétate de plomb, elle est précipitée par les sels barytiques et en général par tous les réactifs qui donnent un précipité dans la solution des sels de plomb.

D'autres acétates dissolvent également le sulfate de plomb; tels sont les acétates de manganèse, zinc, nickel, cuivre; ceux de mercure et d'argent ne possèdent pas ce pouvoir dissolvant.

L'acétate de baryum transforme partiellement le sulfate de plomb en acétate de plomb et sulfate de baryum.

Acétate d'ammoniaque (2). — Les solutions d'acétate d'ammoniaque laissées en contact avec le sulfate de

1. Debbits, *Bull. de Soc. chim.*, 2, 20, 1873, p. 258.

2. A. Noyes et Whitcomb, *Journal of the Amer. Chem. Soc.*, p. 747, XXVII, 1905.

plomb pendant 15 heures contenaient les quantités suivantes de ce dernier en dissolution :

$\text{NH}_4\text{C}^2\text{H}_3\text{O}^2$ par litre	PbSO_4 dissous par litre
103,5	0,636
207,1	1,38
414,1	3,06

CHAPITRE II

SOLUBILITÉ DU SULFATE DE PLOMB DANS L'EAU

La solubilité du sulfate de plomb dans l'eau distillée a été observée pour la première fois en 1846 par Fresenius, ensuite par Rodwell et Kremers.

Fresenius (1) laissait macérer pendant cinq jours dans l'eau distillée à 10-15 degrés, un excès de sulfate de plomb fraîchement précipité; d'après lui, la solution filtrée après cinq jours de contact contenait en dissolution 0 gr. 037 de PbSO_4 par 1.000 cc., donc une partie dans 22.816 parties d'eau. Le sulfate de plomb était dosé à l'état d'oxyde de plomb, en évaporant à sec la solution de ce sel.

En Angleterre Rodwell (2), en 1865, a fait des recherches à ce sujet. Le sulfate de plomb était laissé en suspension dans l'eau distillée pendant deux mois à la température de 15 degrés; la solution, filtrée après ce laps de temps, contenait, d'après cet auteur, 0 gr. 03155 de PbSO_4 par 1.000 cc. ou une partie dans 31.695 parties d'eau.

1. *Annalen der Pharm. Liebig*, 59, 125, 1846.

2. *Chemical News*, 11, 50, 1865.

Kremers (1), en 1852, dans *Annal. d. Chem. Phys.* dit que le sulfate de plomb se dissout dans l'eau à raison de 0 gr. 077 par 1.000 cc. ou une partie dans 13.000 parties d'eau, sans indiquer les détails et la température à laquelle il avait opéré. Ayant été conduit à m'occuper du même sujet à l'occasion de recherches sur la solubilité du sulfate de plomb dans des dissolutions, des différents sels, j'ai dû refaire ces expériences pour me rendre compte de la solubilité de ce sel à différentes températures et du temps nécessaire pour la dissolution complète. Car ces auteurs ont opéré seulement à la température ordinaire, laissant le sulfate de plomb en suspension dans l'eau distillée pendant un temps plus ou moins long, huit jours, même deux mois, sans se rendre compte combien de sulfate de plomb se dissout en 24 heures ou deux jours ou enfin combien de temps est nécessaire pour obtenir une solution saturée.

La détermination de la solubilité du sulfate de plomb que l'on pourrait croire aussi simple que rapide, présente pourtant des difficultés et exige de grandes précautions.

Ces recherches m'ont conduit à observer un grand nombre de faits curieux qui n'avaient pas encore été signalés et qui montrent que l'étude approfondie du phénomène en apparence le plus simple peut encore donner lieu à des observations nouvelles et intéressantes.

J'indiquerai les précautions que j'ai prises dans l'étude dont il s'agit avec d'autant plus de détails que

1. *Annalen der Chemie Phys. Pogg*; 85, 247. 1852.

le sujet est plus délicat et que les nombres qui seront donnés plus loin accusent des variations considérables.

Le sulfate de plomb sur lequel j'ai opéré était obtenu par la précipitation d'une solution d'azotate de plomb pur par un excès d'acide sulfurique.

Le précipité obtenu était ensuite lavé à six, sept, même huit reprises avec plusieurs dizaines de fois son poids d'eau distillée, bouillante. Tous les quarts d'heure au moins pendant le jour, souvent même toutes les cinq minutes, les flacons étaient agités pour remettre l'excès de sulfate de plomb en suspension.

Le dosage. — La solution était séparée de l'excès de sulfate de plomb d'abord par décantation et filtrée ensuite sur un papier-filtre préalablement macéré pendant plusieurs heures dans l'eau distillée, enfin la liqueur était filtrée avec le plus grand soin pour obtenir une solution parfaitement limpide. Toutes les précautions ont été prises pour empêcher la moindre trace de la substance non dissoute de passer à travers le filtre.

La solution obtenue ainsi était divisée en deux parties : une partie pour évaporer à sec et doser à l'état d'oxyde de plomb.

La deuxième partie de la solution était précipitée par un courant d'hydrogène sulfuré et ensuite filtrée dans le creuset de Gooch sur une mince couche d'amiante (1).

1. L'amiante dont je me suis servi était préalablement bouilli dans l'acide chlorhydrique et azotique, et lavé ensuite un grand nombre de fois avec une grande quantité d'eau distillée, pour extraire toutes les substances solubles.

Les résultats obtenus par le dosage de PbS furent très satisfaisants et s'accordèrent très bien avec les chiffres obtenus par le dosage à l'état d'oxyde de plomb.

On peut considérer aussi comme plus exact le dosage de PbS, que celui d'oxyde de plomb obtenu en évaporant à sec la solution ; car cette dernière méthode peut donner lieu à des résultats inexacts dus à l'impureté provenant, soit du verre, soit du produit.

Au début de mes analyses, j'avais quelques difficultés pour filtrer une solution contenant seulement de petites traces de PbS, mais j'ai réussi à filtrer facilement, en ajoutant à la liqueur, après avoir passé un courant d'hydrogène sulfuré, quelques gouttes d'acide sulfurique dilué.

Le sulfure de plomb, qui est en suspension et forme presque une solution transparente, ne tarde pas à se précipiter au fond du vase et peut être facilement séparé, sur un filtre, du liquide qui surnage.

Influence de la température et de la durée du contact.
— Voici à ce sujet des nombres qui montrent que 48 heures suffisent à la température ordinaire ; le temps nécessaire à la saturation est d'autant moindre que la température est plus élevée.

La solubilité est la même à la température ordinaire qu'aux températures élevées, mais la saturation est plus rapidement atteinte à chaud qu'à froid.

Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau distillée

Températures	Durée du contact	PbSO ⁴ dissous par 1000 cc.
Degrés		Grammes
18	24 heures	0,0507
18	2 jours	0,0823
20	8 »	0,0822
19	15 »	0,0823
18	1 mois	0,0823
19,5	2 »	0,0824
100	24 heures	0,0816
100	48 »	0,0824

Solubilité moyenne. — 0,0824 PbSO⁴ par 1000 cc. H²O, ou 1 partie de PbSO⁴ dans 12.135 parties d'H²O.

Les nombres donnés plus haut diffèrent considérablement de ceux obtenus par MM. Fresenius et Rodwell et se rapprochent plutôt du nombre donné par M. Kremers (1).

Après un grand nombre d'expériences, j'ai constaté que la pureté du sulfate de plomb est la seule cause capable de faire varier la solubilité d'une manière plus ou moins profonde; en effet, il suffit de la présence d'une trace d'acide sulfurique pour changer sensiblement la solubilité.

Le sulfate de plomb obtenu par la précipitation d'un sel de plomb avec un excès d'acide sulfurique retient toujours une petite trace de ce dernier, malgré tous les lavages à l'eau froide, il est indispensable de laver le précipité à plusieurs reprises avec de l'eau distillée bouillante pour le débarrasser des dernières traces d'acide sulfurique.

1. *Annales de Chimie et Phys.*, Pogg, 85, 247, 1857.

Avant d'aller plus loin dans cette étude, il convient de mentionner la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau contenant de l'acide sulfurique en dissolution.

**Solubilité du sulfate de plomb dans une solution
d'acide sulfurique**

D'après Fresenius (1), 1000 cc. d'une solution faible d'acide sulfurique dissolvent à la température ordinaire 0,027 PbSO_4 , dont une partie dans 36.504 parties.

Ce travail est le seul, à ma connaissance, qui ait été publié sur la solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique et le chiffre d'une partie dans 36.504 parties se trouve dans tous les traités de chimie.

Cependant, les résultats que j'ai obtenus ne correspondent pas aux chiffres établis par cet auteur.

Fresenius opérait de la façon suivante (2) :

Une solution faible d'acétate de plomb avait été précipitée par un excès d'acide sulfurique dilué ; ce mélange, contenant un excès de sulfate de plomb en suspension, avait été chauffé légèrement et ensuite laissé à la température ordinaire pendant plusieurs jours, la solution ainsi obtenue était filtrée.

On voit que dans la solution ainsi préparée se trouvent non seulement une quantité inconnue d'acide

1. *Annales de pharm.*.. Liebig, 59, 125, 1846.

2. *Id.*

sulfurique, mais aussi l'acide acétique qui était mis en liberté par l'acétate de plomb ; on ne peut donc affirmer d'une façon absolue la solubilité du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique dilué, car la présence d'acide acétique peut jouer un grand rôle dans cette dissolution.

Voici à ce sujet des nombres que j'ai obtenus et qui montrent qu'une quantité relativement très petite d'acide sulfurique fait varier considérablement la solubilité :

Temps	Température degrés	H ² SO ⁴ par 1000 cc.		PbSO ⁴ dissous grammes
		Solut. déci- normale cc.	H ² SO ⁴ en grammes	
24 heures	19	2	0,0098	0,0507
2 jours	18	2	0,0098	0,050
8 jours	20	2	0,0098	0,051
24 heures	100	2	0,0098	0,050
24 heures	19	4	0,0196	0,038
2 jours	18	4	0,0196	0,038
8 jours	20	4	0,0196	0,0375
24 heures	100	4	0,0196	0,038
24 heures	19	10	0,049	0,0253
2 jours	18	10	0,049	0,0252
8 jours	20	10	0,049	0,02535
24 jours	100	10	0,049	0,0253

Temps	Température — degrés	H ² SO ⁴ par 1.000 cc.		par 1.000 cc.
		Solut. normal — cc.	H ² SO ⁴ en grammes —	
24 heures	19	2	0,098	0,01267
2 jours	18	2	0,098	0,0127
8 jours	20	2	0,098	0,0126
24 heures	100	2	0,098	0,0126
24 heures	19	10	0,49	0,00634
2 jours	18	10	0,49	0,0063
8 jours	20	10	0,49	0,0063
24 heures	100	10	0,49	0,0062
24 heures	19	20	0,98	0,000
2 jours	18	20	0,98	»
8 jours	20	20	0,98	»
24 heures	100	20	0,98	»
24 heures	19	40	1,96	»
2 jours	18	40	1,96	»
8 jours	20	40	1,96	»
24 heures	100	40	1,96	»

D'après les tableaux précédents nous avons vu que la solubilité du sulfate de plomb s'accomplit très lentement; elle n'est complète qu'après 48 heures; si l'on filtre après quelques heures de contact seulement, on trouve que la liqueur filtrée ne contient pas de plomb en dissolution où des petites traces insignifiantes, cela nous permet de croire que la solubilité est due probablement à la décomposition du sulfate, qui se dédouble en présence de l'eau en hydrate d'oxyde de plomb et acide sulfurique.



Cette hypothèse serait confirmée par le dernier tableau qui nous montre, que la solubilité n'a pas lieu en présence d'une quantité suffisante d'acide sulfurique et que la décomposition est empêchée par un excès de cet acide.

La quantité de plomb dissous est proportionnelle à la quantité de l'acide sulfurique mis en liberté, dès qu'une certaine quantité de ce dernier se trouve libre dans la solution, la décomposition s'arrête, il se produit un équilibre entre le plomb en dissolution et l'acide sulfurique, cet équilibre est stable et invariable.

La quantité d'acide sulfurique nécessaire pour former un équilibre et restant sans action sur les sels de plomb est de 0,02656 grammes par 1000 cc. au maximum.

Chaque fois qu'on ajoute une nouvelle quantité d' H^2SO^4 un nouvel équilibre se produit entre l'hydrate d'oxyde de plomb et l'acide sulfurique.

Pour admettre cette hypothèse il faudrait que la solution d'hydrate d'oxyde de plomb se comportât de la même manière en présence d'acide sulfurique.

Pour le confirmer j'ai préparé une solution saturée (1) d'hydrate d'oxyde de plomb, à laquelle j'ai ajouté des quantités différentes d'acide sulfurique ; les quantités de plomb restées en dissolution correspondaient exactement aux nombres obtenus dans la solution de sulfate de plomb.

1. L'hydrate d'oxyde de plomb était obtenu en précipitant une solution d'azotate de plomb par l'ammoniaque.

Solubilité de l'hydrate d'oxyde de plomb dans l'eau

L'hydrate d'oxyde de plomb se dissout facilement dans l'eau distillée, il suffit d'agiter quelquefois le flacon contenant le mélange d'eau distillée et d'hydrate d'oxyde de plomb pour obtenir une solution saturée, la solubilité est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Cette solution ne peut pas être filtrée immédiatement à cause de la finesse de l'hydrate d'oxyde de plomb qui passe à travers tous les filtres. Il est préférable de la laisser déposer pendant quelques jours dans un flacon bien bouché, et de décantier ensuite la liqueur surnageante.

La solution ainsi obtenue est légèrement opaque, d'une couleur bleuâtre, elle se clarifie, par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué et se précipite par un excès du même réactif.

Exposée au contact de l'air, une partie du plomb se précipite et la solution surnageante devient limpide et peut être facilement filtrée.

Ce changement est probablement dû à l'absorption de l'acide carbonique de l'air ; car si la solution est conservée dans un flacon bien bouché, à l'abri de l'air, ce changement ne se produit pas, et la solution reste légèrement opaque et bleuâtre.

1. La solution décantée après huit jours de repos et filtrée, est légèrement opaque et d'une couleur bleuâtre

1000 cc. contiennent en dissolution
= 0,1385 Pb ou 0,161 Pb O.H²O.

2. La solution décantée après huit jours de repos et ensuite laissée au contact de l'air pendant quelques jours, puis filtrée est parfaitement limpide et incolore.

1000 cc. contiennent en dissolution 0,0951 PbSO_4
: 0,0648 Pb ou , Pb O. H_2O .

Le tableau suivant nous montre la solubilité de l'hydrate d'oxyde de plomb dans une solution d'acide sulfurique.

Temps	Temp. degrés	H_2SO_4 par 1000 cc. grammes	Pb dissous grammes	Quantité correspondante de PbSO_4
24 heures	19	0,0265	0,05617	0,0822
8 jours	20	0,0265	0,05638	0,0824
24 heures	100	0,0265	0,0562	0,0822
24 heures	19	0,0461	0,02525	0,037
8 jours	20	0,0461	0,0258	0,0376
24 heures	100	0,0461	0,0253	0,037
24 heures	19	0,1245	0,0087	0,0130
8 jours	20	0,1245	0,009	0,0132
24 heures	100	0,1245	0,0087	0,0130
24 heures	19	1,006	0	0
8 jours	20	1,006	0	0
24 heures	100	1,006	0	0

On voit d'après ce tableau que la quantité de plomb dissous dans l'eau contenant une certaine quantité d'acide sulfurique correspond aux nombres obtenus dans la solution de sulfate de plomb.

D'autre part la dissolution de sulfate de plomb ne s'accomplit que très lentement. Ces observations ne font que confirmer le fait que la solubilité du sulfate de plomb est due à sa décomposition en présence de l'eau en acide sulfurique et en hydrate d'oxyde de plomb.

CHAPITRE III

SOLUBILITÉ DU SULFATE DE PLOMB DANS L'AZOTATE D'AMMONIAQUE

Les premières recherches sur la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque ont été faites par Fresenius (1) en 1846, mais ces tentatives ont échoué. A la suite de ces recherches l'auteur publiait dans *Annalen der Phar. Liebig*, en 1846, que l'azotate d'ammoniaque n'a aucune action et ne joue aucun rôle dans la solubilité du sulfate de plomb et qu'une dissolution de ce sel n'en dissout pas davantage que l'eau pure.

Wackenroder (2) dit, que les meilleurs solvants du sulfate de plomb sont les sels ammoniacaux, notamment nitrates, citrates et tartrates.

D'après Bishof (3) une partie de sulfate de plomb se dissout dans 969 parties d'une solution d'azotate d'ammoniaque sp. gr. 1.269.

D'après M. Ditte (4), les nitrates, notamment les

1. *Annalen d. Pharm. Liebig*, 59, 125, 1846.

2. *Dictionary of Chemical solub.*, A. M. Comey, p. 437.

3. *Dictionary of Chemical solubil.*, A. M. Comey, p. 437.

4. *Annales de Chimie Phys.*, 1878, sér. 5, vol. 14.

nitrate de soude et de potasse, n'ont pas d'action sur le sulfate de plomb froid ou chaud et leurs dissolutions se bornent à en dissoudre une très petite quantité.

Avant d'aller plus loin dans cette étude, je vais rappeler en quelques mots les causes qui ont conduit Fresenius à des constatations inexactes.

L'auteur opérait de la manière suivante : dans une solution d'acétate de plomb, une grande quantité d'azotate d'ammoniaque était dissoute ; cette solution était précipitée ensuite par un excès d'acide sulfurique.

Après quelques jours de contact la solution ne contenait que des traces faibles de sulfate de plomb. Un courant d'hydrogène sulfuré n'a produit aucun changement de couleur, la solution à peine jaunâtre était méconnaissable placée à côté de l'eau pure.

Une erreur analogue à celle relative à la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau s'est produite ici.

La solution ainsi préparée ne contenait pas seulement de l'azotate d'ammoniaque en dissolution, mais aussi un excès d'acide sulfurique, qui avait empêché la dissolution de ce composé.

Pour que ces recherches puissent rendre service dans la pratique, il est indispensable de savoir, comment la solution d'azotate d'ammoniaque se comporte en solution faible et en solution concentrée, de connaître l'action de la température dans les diverses concentrations et la durée de contact exigée, par les diverses concentrations pour obtenir une solution saturée. Toutes ces observations sont très importantes, indispensables même.

La détermination de la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque présente pourtant des difficultés, et exige de grandes précautions.

Pour réaliser ce problème j'observais la solubilité du sulfate de plomb dans des solutions d'azotate d'ammoniaque de différentes concentrations et à différentes températures après une durée de contact variable.

J'ai attaché beaucoup d'importance à me rendre compte de la rapidité de la dissolution. En effet, il n'est pas indifférent de savoir si la solubilité est immédiate, ou si elle ne se produit qu'après quelques heures ou quelques jours.

Pour déterminer la solubilité dans différents réactifs j'ai opéré de la manière suivante :

Dans des flacons bouchés à l'émeri contenant les solutions titrées d'un sel, on a ajouté un excès de sulfate de plomb pur. Les flacons ont été agités très fréquemment pour remettre l'excès de sulfate de plomb en suspension dans le liquide.

La liqueur a été filtrée et dosée après une durée variable pour observer la rapidité de la dissolution.

Pour les températures plus élevées, je me suis servi du bain-marie au-dessus duquel j'ai construit un réfrigérant, composé d'un certain nombre de tubes en verre, correspondant au nombre des flacons soumis à l'expérience, pour empêcher l'évaporation de l'eau.

J'ai réussi à maintenir la température voulue au point constant avec le régulateur Lequeux, ce dernier fonctionnait admirablement bien et variait à peine dans les vingt-quatre heures d'un quart ou d'un demi-degré.

D'après les tableaux suivants, on voit que l'azotate

d'ammoniaque dissout une quantité notable de sulfate de plomb. Sa dissolution est immédiate et presque complète au bout de deux heures, la quantité de PbSO_4 dissous après ce temps est relativement très petite.

Pour obtenir une solution saturée il est nécessaire d'opérer avec un sulfate de plomb pur, ne contenant pas d'acide sulfurique libre, ni un autre sulfate comme impureté.

Le sulfate de plomb que j'ai employé était préparé comme je l'ai déjà indiqué précédemment au sujet de la solubilité de ce sel dans l'eau (1).

Un contact de vingt-quatre heures au maximum suffit pour qu'il n'y ait plus aucune action entre les substances mises en contact.

On peut s'en rendre compte d'après les nombres suivants :

NH_4NO_3 par 1000 cc.	Température degrés	Temps	PbSO_4 dissous dans 1000 cc.
191,5	21	1 heure	1,462
191,5	21	2 heures	1,462
191,5	20	24 heures	1,481
191,5	20	8 jours	1,481
191,5	20	15 jours	1,480
191,5	19	30 jours	1,481
191,5	45	1 heure	1,462
191,5	45	2 heures	1,472
191,5	45	24 heures	1,477
191,5	70	1 heure	1,350
191,5	70	2 heures	1,397
191,5	70	24 heures	1,427
191,5	102	1 heure	1,331
191,5	102	2 heures	1,332
191,5	102	24 heures	1,340

1. Voir page 15.

On voit d'après ce tableau qu'à mesure que la température s'élève la solubilité diminue ; ce phénomène a lieu seulement dans des solutions de faible concentration ; il n'en est pas ainsi dans des solutions concentrées, comme nous le verrons dans les tableaux qui suivent, la solubilité de sulfate de plomb va en augmentant à mesure que la température s'élève, à partir d'une certaine concentration elle est plus grande à chaud qu'à froid.

On peut s'en rendre compte de la façon suivante :

Si une solution d'azotate d'ammoniaque contenant environ 200 grammes de ce sel par litre et saturée à la température ordinaire du sulfate de plomb, est portée à chaud, une partie de sulfate de plomb se précipite et tombe au fond du vase en forme de petits cristaux, il se produit en outre un nouvel équilibre entre l'azotate de plomb et le sulfate d'ammoniaque, correspondant à la température donnée.

D'autre part, si une solution plus concentrée contenant environ 600 grammes d'azotate d'ammoniaque par 1000 cc. et saturée de sulfate de plomb à la température ordinaire, est portée à chaud, elle reste parfaitement limpide et transparente et le sulfate de plomb en solution ne précipite pas dans ce cas ; au contraire, si on ajoute à cette solution chauffée un excès de sulfate de plomb, elle en dissoudra encore une partie.

Il résulte donc de cette expérience que dans des solutions concentrées le sulfate de plomb est plus soluble à chaud qu'à froid.

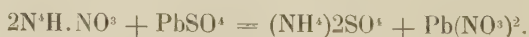
Les nombres qui suivent mettent ce fait en évidence.

NH_4NO_3 par 1000 cc.	Température — degrés	Temps —	PbSO_4 dissous dans 1000 cc.
402,8	3	1 heure	2,930
402,8	3	2 heures	3,000
402,8	4	8 heures	3,117
402,8	4	24 heures	3,125
402,8	20	15 minutes	2,977
402,8	20	30 minutes	3,006
402,8	21	1 heure	3,009
402,8	21	2 heures	2,020
402,8	20	8 heures	3,132
402,8	20	24 heures	3,132
402,8	20	8 jours	3,130
402,8	20	15 jours	3,132
402,8	21	30 jours	3,129
402,8	45	1 heure	3,047
402,8	45	2 heures	3,094
402,8	70	24 heures	3,165
402,8	70	1 heure	3,048
402,8	70	2 heures	3,109
402,8	70	24 heures	3,188
402,8	100	1 heure	3,082
402,8	100	2 heures	3,161
402,8	100	24 heures	3,260
402,8	104,5	1 heure	3,105
402,8	104,5	2 heures	3,175
402,8	104,5	24 heures	3,282
590,9	20	1 heure	4,283
590,9	20	2 heures	4,465
590,9	21	24 heures	4,592
590,9	19	8 jours	4,590
590,9	20	15 jours	4,592
590,9	20	30 jours	4,592
590,9	45	1 heure	4,453
590,9	45	2 heures	4,501
590,9	45	24 heures	4,632
590,9	45	48 heures	4,632

NH_4NO_3 par 1000 cc.	Température — degrés	Temps —	PbSO_4 dissous dans 1000 cc.
590,9	70	1 heure	4,482
590,9	70	2 heures	4,588
590,9	70	24 heures	4,766
590,9	70	48 heures	4,766
590,9	100	1 heure	4,589
590,9	100	2 heures	4,988
590,9	100	24 heures	5,118
590,9	100	48 heures	5,118
590,9	108	1 heure	4,699
590,9	108	2 heures	5,165
590,9	108	24 heures	5,767
590,9	108	48 heures	5,766

Ces tableaux confirment ce que j'ai déjà mentionné antérieurement, que la solubilité du sulfate de plomb dans des solutions d'azotate d'ammoniaque de concentrations faibles, diminue à mesure que la température s'élève, tandis qu'au contraire la solubilité augmente dans des solutions concentrées du même composé.

Les propriétés de l'azotate d'ammoniaque, que nous retrouverons du reste dans d'autres sels, nous conduisent à conclure que la solubilité du sulfate de plomb doit être envisagée comme une solubilité apparente, car elle est due à la décomposition du sulfate de plomb en sulfate d'ammoniaque et en azotate de plomb, sels solubles dans l'eau.



La décomposition s'arrête dès que la quantité de sulfate d'ammoniaque formé est suffisamment grande pour empêcher cette réaction.

D'autre part, la solubilité diminue considérablement si on ajoute à la solution une petite quantité de sulfate d'ammoniaque ou d'acide sulfurique ; elle peut être empêchée par une quantité suffisamment grande de l'une de ces deux substances.

Une certaine quantité de sulfate d'ammoniaque dans la solution d'azotate d'ammoniaque n'a aucune action sur les sels de plomb jusqu'à ce que l'équilibre entre les deux substances soit atteint ; et tant qu'on ne change pas les conditions d'expérience, cet équilibre est stable et la composition de la liqueur reste invariable.

Le même phénomène d'équilibre peut être observé si on précipite par l'acide sulfurique ou par un sulfate une solution d'azotate de plomb en présence d'azotate d'ammoniaque ou d'un autre azotate.

Une certaine quantité de sulfate n'a aucune action sur le sel de plomb dissous et ce n'est qu'après avoir dépassé l'équilibre, qu'une partie du sulfate de plomb se précipite, mais le précipité obtenu ne correspond pas au poids du sulfate employé.

Chaque fois qu'on ajoute une nouvelle quantité de sulfate à une solution déjà en équilibre, un nouvel équilibre se produit entre la quantité de sulfate et l'azotate de plomb ; une partie du sulfate de plomb qui se forme en présence de l'excès d'un sulfate, se dépose lentement en petits cristaux transparents. Pour le précipiter complètement il faudrait un grand excès de sulfate ou d'acide sulfurique.

Le tableau suivant nous indique la solubilité du sulfate de plomb, dans une solution d'azotate d'am-

moniaque en présence d'un excès de sulfate d'ammoniaque.

Solution A. — C'est une solution d'azotate d'ammoniaque contenant 198 gr. 1 de ce sel par 1000 cc. et saturée de sulfate de plomb à 20 degrés. L'azotate de plomb qui se forme ainsi, est donc déjà en équilibre avec une quantité correspondante de sulfate d'ammoniaque.

Les nombres de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ donnés sur ce tableau seront évidemment ajoutés à la quantité de ce sel déjà en dissolution.

Solution A	Température	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PbSO_4	PbSO_4
cc.	degrés		précipité	resté en dissolution
100	20	0,00	0,00	0,154
100	20	0,05	0,00	0,154
100	100	0,05	0,053	0,101
100	20	0,10	0,012	0,142
100	100	0,10	0,067	0,087
100	20	0,20	0,074	0,080
100	100	0,20	0,102	0,052
100	20	0,30	0,106	0,048
100	100	0,30	0,120	0,034
100	20	0,40	0,120	0,034
100	100	0,40	0,130	0,024
100	20	0,50	0,130	0,024
100	100	0,50	0,140	0,014
100	20	5,00	0,140	0,014
100	100	5,00	0,140	0,014
100	20	10,00	0,150	0,004
100	100	10,00	0,150	0,004

On voit, d'après ce tableau, que dans les cas où seulement une petite quantité de sulfate d'ammoniaque

était ajoutée, le sulfate de plomb se précipite beaucoup plus facilement à chaud qu'à froid. La différence entre les deux nombres est d'abord considérable; elle diminue graduellement à mesure qu'on augmente la quantité de sulfate d'ammoniaque jusqu'à une certaine concentration où la quantité de sulfate de plomb précipitée est la même à froid qu'aux températures élevées.

Les tableaux suivants indiquent les quantités de sulfate de plomb nécessaires pour saturer les solutions d'azotate d'ammoniaque de différentes concentrations et à des températures variées.

Tableau A. — Ce tableau représente les nombres de grammes d'azotate d'ammoniaque en dissolution dans 1.000 cc. de la liqueur.

TABLEAU A.

NH ⁴ .NO ³ par 1000 cc.	Température — degrés	PbSO ⁴ dissous par 1000 cc.
191,5	20	1,481
191,5	45	1,477
191,5	70	1,427
191,5	102	1,340
402,8	4	3,125
402,8	20	3,132
402,8	45	3,165
402,8	70	3,188
402,8	100	3,260
590,9	20	4,592
590,9	45	4,632
590,9	70	4,766
590,9	100	5,118

Sehnal

3

Tableau B. — Ce tableau représente les nombres de grammes d'azotate d'ammoniaque dissous dans 1000 cc. d'eau distillée; les quantités de sulfate de plomb dissous dans 1000 cc. d'eau distillée contenant les quantités données de l'azotate d'ammoniaque.

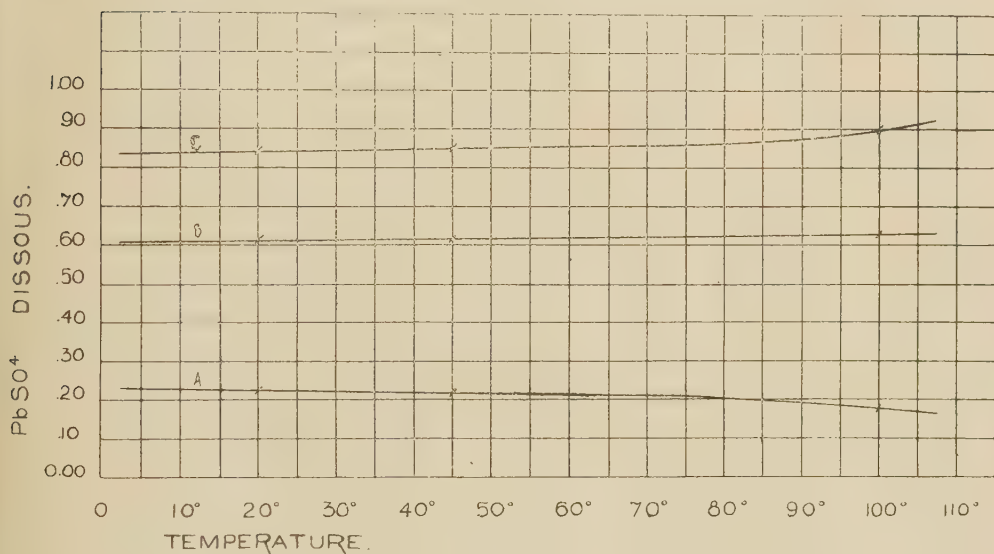
TABLEAU B

NH_4NO_3 dissous dans 1000 cc. H_2O	Température degrés	PbSO_4 dissous grammes
215,65	20	1,666
215,65	45	1,662
215,65	70	1,606
215,65	102	1,509
526,50	4	4,084
526,50	20	4,093
526,50	45	4,133
526,50	70	4,164
526,50	100	4,259
900,80	20	7,000
900,80	45	7,062
900,80	70	7,265
900,80	100	7,802

Le tableau suivant indique la moyenne de la solubilité du sulfate de plomb par 100 grammes d'azotate d'ammoniaque, dissous dans différentes quantités d'eau distillée.

Température degrés	NH_4NO_3 grammes	H_2O cc.	PbSO_4 dissous grammes
20	100	463,7	0,773
100	100	463,7	0,700
20	100	489,9	0,777
100	100	489,9	0,809
20	100	444,0	0,777
100	100	444,0	0,866

On voit d'après ces chiffres que la quantité de sulfate de plomb dissous à la température ordinaire ne varie pas beaucoup : en effet, dans le premier cas, c'est-à-dire dans la solution où 100 grammes d'azotate d'ammoniaque sont dissous dans 463 cc. 7 d'eau, la solubilité va en augmentant à mesure que la température baisse, tandis que dans les autres solutions, au contraire, la solubilité diminue avec la température.



Courbe I.

Il résulte donc qu'à une température donnée la quantité de sulfate de plomb dissous par 100 grammes de ce sel est la même dans tous les cas, et que la quantité d'eau dans laquelle ce sel était dissous ne varie pas dans la dissolution.

Avec les résultats qui précèdent j'ai construit deux ordres de courbe correspondant à la solubilité de sulfate de plomb à différentes températures dans des solutions de concentration variées (courbe I). On voit

que la courbe A correspondant à la solubilité du sulfate de plomb dans une solution d' NH^+NO_3^- d'une concentration faible, baisse à mesure que la température s'élève tandis que les courbes B et C montent avec la température.

La quantité de PbSO_4 dissous est exprimée en logarithmes représentant les nombres de grammes.

CHAPITRE IV

SOLUBILITÉ DU SULFATE DE PLOMB DANS L'AZOTATE DE SOUDE

Une solution d'azotate de soude, de même qu'une solution d'azotate d'ammoniaque, dissout une quantité notable de sulfate de plomb.

La saturation est aussi rapide que dans l'azotate d'ammoniaque, elle est presque complète au bout de deux heures, la quantité de sulfate de plomb dissoute après ce temps est relativement petite.

Comme dans le cas précédent il est indispensable d'opérer avec un sulfate de plomb très pur, pour éviter toutes les causes d'erreur ; ce dernier ne doit contenir aucune trace d'un sulfate ou d'acide sulfurique comme impureté.

Un contact de vingt-quatre heures au maximum suffit pour qu'il n'y ait plus aucune action entre les substances mises au contact.

D'après le tableau suivant nous verrons que la solubilité du sulfate de plomb décroît à mesure que la température s'élève ; comme dans l'azotate d'ammoniaque ce phénomène n'a lieu que dans des solutions de concentration faible ; dans des solutions plus con-

centrées au contraire la solubilité augmente avec la température.

NaNO par 1000 cc. grammes	Température — degrés	Temps —	PbSO ⁴ dissous par 1000 cc. grammes
199,2	20	1 heure	1,369
199,2	20	2 heures	1,369
199,2	20	24 heures	1,406
199,2	20	8 jours	1,406
199,2	20	15 jours	1,405
199,2	21	30 jours	1,406
199,2	45	1 heure	1,200
199,2	45	2 heures	1,242
199,2	45	24 heures	1,275
199,2	45	48 heures	1,270
199,2	70	1 heure	1,066
199,2	70	2 heures	1,102
199,2	70	24 heures	1,190
199,2	70	48 heures	1,190
199,2	100	1 heure	1,090
199,2	100	2 heures	1,134
199,2	100	24 heures	1,180
199,2	100	48 heures	1,180

On voit d'après ce tableau que la quantité de sulfate de plomb dissous à 100 degrés est de 0,226 grammes plus petite qu'à 20 degrés, ce qui fait 6,22 pour cent de la solubilité totale. Comme je l'ai déjà mentionné, cette différence, qui est considérable dans des solutions faibles, diminue à mesure que la liqueur est plus concentrée ; à une certaine concentration la solubilité est la même à froid qu'à chaud, le changement de température n'a aucune influence dans ce cas. Dès que cette concentration est dépassée la solubilité du sulfate de plomb est plus grand à chaud qu'à froid ;

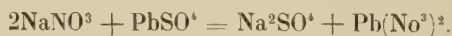
elle augmente graduellement avec le degré de concentration de la solution, et ainsi on obtient des courbes de concentration qui se croisent à un certain point, qui indique à quelle concentration la température n'eut aucune influence sur le changement de la solubilité.

Ce phénomène correspond à celui que nous avons vu dans la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque.

NaNO ₃ par 1.000 cc. grammes	Température degrés	Temps	PbSO ₄ dissous par 1.000 cc. grammes
399,4	21	1 heure	2,1005
399,4	21	2 heures	2,1190
399,4	20	24 heures	2,3260
399,4	20	8 jours	2,3260
399,4	21	15 jours	2,3258
399,4	20	30 jours	2,3260
399,4	45	1 heure	2,1000
399,4	45	2 heures	2,1600
399,4	45	24 heures	2,3022
399,4	45	48 heures	2,3020
399,4	70	1 heure	2,0966
399,4	70	2 heures	2,1120
399,4	70	24 heures	2,2704
399,4	70	48 heures	2,2704
399,4	100	1 heure	2,0900
399,4	100	2 heures	2,1110
399,4	100	24 heures	2,2651
399,4	100	48 heures	2,2651
598,0	20	1 heure	3,0475
598,0	20	2 heures	3,0913
598,0	20	24 heures	3,0500
598,0	21	8 jours	3,0500
598,0	20	15 jours	3,0502

NaNO ₃ par 1.000 cc. — grammes	Température — degrés	Temps —	PbSO ₄ dissous par 1.000 cc. — grammes
598,0	20	30 jours	3,0500
598,0	45	1 heure	3,0004
598,0	45	2 heures	3,1560
598,0	45	24 heures	3,2362
598,0	45	48 heures	3,2362
598,0	70	1 heure	3,1038
598,0	70	2 heures	3,1319
598,0	70	24 heures	3,3004
598,0	70	48 heures	3,3004
598,0	100	1 heure	3,1406
598,0	100	2 heures	3,2021
598,0	100	24 heures	3,3360
598,0	100	48 heures	3,3360

La solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de soude, comme dans l'azotate d'ammoniaque, doit être envisagée comme une solubilité apparente, car elle est due à la décomposition du sulfate de plomb en sulfate de soude et en azotate de plomb.



La décomposition s'arrête dès que la quantité de sulfate de soude formé est suffisante pour empêcher cette réaction.

D'autre part la solubilité diminue considérablement si on ajoute à la solution une petite quantité de sulfate de soude ou un autre sulfate ou de l'acide sulfurique, elle peut être empêchée par une quantité suffisamment grande du même réactif.

Une certaine quantité d'un sulfate ou d'acide sulfurique dans une solution d'azotate de soude comme

dans l'azotate d'ammoniaque n'a aucune action sur les sels de plomb, jusqu'à ce que l'équilibre entre les deux substances soit atteint, et tant qu'on ne change pas les conditions d'expérience, cet équilibre est stable et invariable.

Le même phénomène d'équilibre peut être observé si on précipite par l'acide sulfurique ou par un sulfate une solution d'azotate de plomb en présence de l'azotate de soude.

Une certaine quantité de sulfate n'a aucune action sur le sel de plomb dissous, et ce n'est qu'après avoir dépassé l'équilibre, qu'une partie du sulfate de plomb se précipite, mais le précipité obtenu ne correspond pas au poids de sulfate employé.

Chaque fois qu'on ajoute une nouvelle quantité de sulfate à une solution déjà en équilibre, un nouvel équilibre se produit entre la quantité de sulfate et l'azotate de plomb c'est-à-dire que si la quantité de sulfate en dissolution augmente, la quantité de l'azotate de plomb diminue et *vice-versa*.

Les tableaux suivants indiquent les quantités de sulfate de plomb soluble dans des dissolutions d'azotate de soude de différentes concentrations et des températures variées.

Tableau A. — La première colonne indique les nombres de grammes de l'azotate de soude, dissous dans une quantité suffisante d'eau distillée pour former 1000 cc. de la liqueur.

Tableau B. — La première colonne indique les nombres de grammes de l'azotate de soude dissous dans 1000 cc. d'eau distillée; la troisième colonne

donne les quantités de sulfate de plomb dissous dans 1000 cc. d'eau distillée contenant en plus les quantités données de l'azotate de soude en dissolution.

TABLEAU A

NaNO ₃ par 1.000 cc.	Température degrés	PbSO ₄ dissous par 1.000 cc.
199,2	20	1,406
199,2	45	1,275
199,2	70	1,190
199,2	100	1,180
399,4	20	2,326
399,4	45	2,302
399,4	70	2,270
399,4	100	2,265
580,0	20	3,050
580,0	45	3,236
580,0	70	3,300
580,0	100	3,336

TABLEAU B

NaNO ₃ dans 1.000 cc.	Température degrés	PbSO ₄ dissous grammes
218,46	20	1,554
218,46	45	1,398
218,46	70	1,295
218,46	100	1,285
485,12	20	2,824
485,12	45	2,795
485,12	70	2,757
485,12	100	2,751
795,4	20	4,056
795,4	45	4,303
795,4	70	4,400
795,4	100	4,404

Le tableau suivant indique la moyenne de la solubilité du sulfate de plomb par 100 grammes d'azotate de soude, dissous dans différentes quantités d'eau distillée.

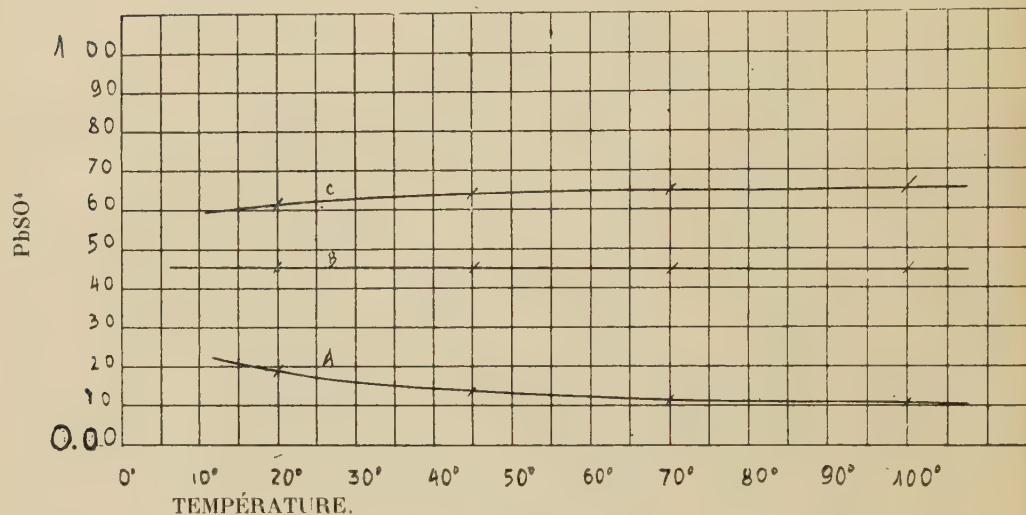
Température — degrés	NaNO ₃ — grammes	H ₂ O — c. cubes	PbSO ₄ dissous — grammes
20	100,0	457,6	0,705
100	100,0	457,6	0,593
20	100,0	206,2	0,577
100	100,0	206,2	0,567
20	100,0	167,2	0,510
100	100,0	167,2	0,558

D'après ces chiffres on voit que la quantité de sulfate de plomb dissous à une température donnée varie notablement suivant la quantité d'eau dans laquelle ce sel a été dissous. A la température ordinaire elle diminue à mesure que la liqueur est plus concentrée.

Ce phénomène est un peu différent de celui que nous avons vu dans le cas de l'azotate d'ammoniaque où 100 grammes de ce sel étant dissous dans n'importe quelle quantité d'eau, à la température ordinaire, la quantité de sulfate de plomb dissous est toujours la même et la différence entre les chiffres insignifiante.

Comme dans le cas de l'azotate d'ammoniaque j'ai construit deux ordres de courbes correspondant à la solubilité du sulfate de plomb à différentes températures dans différentes solutions d'azotate de soude d'une concentration comme fig. II. La courbe A, correspondant à une solution contenant 218,46 gram-

mes d'azotate de soude dissous dans 1000 cc. d'eau distillée baisse à mesure que la température s'élève ; il en est de même pour la courbe B, correspondant à une solution contenant 485,12 grammes NaNO_3 dans



Courbe II

le même volume, tandis que la courbe C correspondant à une solution contenant 795,4 grammes de NaNO_3 dissous dans 1000 cc. H_2O monte avec la température.

La quantité de PbSO_4 dissous est exprimée en Logarithmes représentant les nombres de grammes.

CHAPITRE V

SOLUBILITÉ DU SULFATE DE PLOMB DANS L'AZOTATE DE CHAUX

Une solution d'azotate de chaux dissout une grande quantité de sulfate de plomb.

Toutefois les réactions présentent avec l'azotate de soude et d'ammoniaque une notable différence. Nous avons vu dans les cas précédents que dans des dissolutions de faible concentration de ces deux sels, lorsqu'on élève la température, la quantité de sulfate de plomb en dissolution diminue, et la solubilité aux températures élevées va en augmentant à mesure que la liqueur est plus concentrée. Il n'en est pas ainsi dans le cas de l'azotate de chaux, ou même dans les solutions très faibles, la quantité de sulfate de plomb dissous à chaud est considérablement plus grande que celle dissoute à la température ordinaire.

Il est très important de noter que la solution de sulfate de plomb dans ce sel dissous à chaud, ne change pas de composition une fois refroidie, et qu'ainsi une solution filtrée à chaud, reste parfaitement limpide et transparente après le refroidisse-

ment ; même après plusieurs mois, la solution conservée dans un flacon bien bouché ne subit aucun changement.

On peut se demander si la solution de sulfate de plomb dans l'azotate de chaux, obtenue à la température ordinaire, n'était pas saturée et si elle n'exigeait pas un temps plus long pour se dissoudre complètement. Les expériences nous montrent qu'il n'en est pas ainsi et que la solution est bien saturée à la température ordinaire au bout de 48 heures, et que même après plusieurs mois, le mélange conservé à température constante et agité régulièrement tous les jours, ne dissout pas davantage le sulfate de plomb.

Cette expérience nous prouve que la solution était bien saturée et incapable de dissoudre davantage à la même température, même en prolongeant le contact du sulfate de plomb avec la solution d'azotate de chaux à l'infini.

La solution obtenue à température élevée doit donc être considérée comme une solution sursaturée.

Ca (NO ₃) ₂ anhydre par 1000 cc.	Températures — degrés	Temps —	PbSO ₄ dissous par 1000 cc.
166,0	20	1 heure	1,105
166,0	20	2 heures	1,118
166,0	20	24 heures	1,186
166,0	21	48 heures	1,238
166,0	20	8 jours	1,237
166,0	20	15 jours	1,237
166,0	20	30 jours	1,237
166,0	45	1 heure	1,200
166,0	45	2 heures	1,208
166,0	45	24 heures	1,260

Ca (NO ₃) ² anhydre par 1000 cc.	Températures — degrés	Temps —	PbSO ₄ dissous par 1000 cc.
166,0	45	48 heures	1,260
166,0	70	1 heure	1,222
166,0	70	2 heures	1,289
166,0	70	24 heures	1,382
166,0	70	48 heures	1,382
166,0	100	1 heure	1,791
166,0	100	2 heures	1,816
166,0	100	24 heures	1,875
166,0	100	48 heures	1,875

On voit, d'après ce tableau, que la dissolution s'accomplit plus lentement que dans les deux cas précédents, et que 24 heures ne suffisent pas pour obtenir une solution saturée, comme nous l'avons vu dans l'azotate d'ammoniaque et l'azotate de soude ; elle s'accomplit d'autant plus rapidement que la solution est plus chaude.

La différence entre la quantité de sulfate de plomb dissous à froid et celle à 100 degrés est considérable, elle augmente de 51 o/o de sa solubilité.

Si on compare l'action exercée par les azotates de soude et d'ammoniaque avec celle exercée par l'azotate de chaux, cette comparaison peut donner lieu à quelques remarques générales.

Nous sommes là en présence de réactions limitées par les réactions inverses et par conséquent le phénomène particulier d'équilibre.

Cet état d'équilibre s'établit dans tous les cas entre le sel de plomb soluble et le sulfate provenant du sulfate de plomb décomposé.

Dans tous les cas, nous trouvons que les quantités

de ces sels qui se tiennent respectivement en équilibre à une température donnée sont en nombre infini, et qu'elles sont variables avec le degré de concentration des liqueurs employées.

Toutes ces expériences s'accordent bien avec la loi de M. H. Le Chatelier, concernant les liquides des sels décomposés par les acides, qui est la suivante.

La quantité d'acide libre nécessaire pour s'opposer à la décomposition d'un sel dissous croît indéfiniment avec la proportion de ce sel contenu dans la liqueur.

Ca (NO ₃) ₂ anhydre par 1000 cc.	Températures — degrés	Temps —	PbSO ₄ dissous par 1000 cc.
266,7	20	1 heure	2,278
266,7	20	2 heures	2,363
266,7	20	24 heures	2,656
266,7	21	48 heures	2,882
266,7	20	8 jours	2,881
266,7	20	15 jours	2,882
266,7	20	30 jours	2,882
266,7	45	1 heure	2,292
266,7	45	2 heures	2,402
266,7	45	24 heures	2,928
266,7	45	48 heures	2,928
266,7	70	1 heure	2,657
266,7	70	2 heures	2,889
266,7	70	24 heures	3,556
266,7	70	48 heures	3,555
266,7	100	1 heure	4,266
266,7	100	2 heures	5,000
266,7	100	24 heures	5,888
266,7	100	48 heures	5,888
409,4	20	1 heure	6,862
409,4	20	2 heures	7,006
409,4	21	24 heures	7,413

Ca (NO ₃) ₂ anhydre par 1000 cc.	Températures — degrés	Temps —	PbSO ₄ dissous par 1000 cc.
409,4	20	48 heures	7,412
409,4	20	8 jours	7,413
409,4	20	15 jours	7,414
409,4	20	30 jours	7,413
409,4	45	1 heure	7,012
409,4	45	2 heures	7,684
409,4	45	24 heures	8,946
409,4	45	48 heures	8,946
409,4	70	1 heure	7,640
409,4	70	2 heures	8,406
409,4	70	24 heures	9,344
409,4	70	48 heures	9,343
409,4	100	1 heure	8,000
400,4	100	2 heures	8,260
409,4	100	24 heures	14,896
409,4	100	48 heures	14,896

Les tableaux précédents nous montrent que la quantité de sulfate de plomb dissous dans des solutions concentrées est relativement plus grande que dans des solutions de concentration faible ; ce phénomène est tout différent de celui que l'on observe dans des solutions d'azotate de soude et d'azotate d'ammoniaque.

Si l'on construit des courbes de solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux dissous dans différentes quantités d'eau à température constante, on obtient deux sortes de courbes : pour les solutions de concentration faible, dès qu'une certaine concentration est atteinte, la courbe est rompue à ce point-là et dès cette concentration elle prend une autre direction.

Cette irrégularité, que j'avais remarquée dès mes premières déterminations, m'a conduit à multiplier et à répéter mes expériences dans des solutions de concentrations variées, mais je l'ai vu constamment se reproduire sans que je puisse l'attribuer à une insuffisance de saturations dans des solutions de faible concentration.

En suivant plus attentivement ce dernier phénomène, voici ce que j'ai observé :

Dans des dissolutions appartenant à la première courbe, c'est-à-dire pour les solutions de concentration faible, la quantité de sulfate en dissolution correspond à la quantité de plomb trouvée, et le résidu, c'est-à-dire l'excès de sulfate de plomb non dissous, consiste en sulfate de plomb pur ne contenant aucune trace de sulfate de chaux.

D'autre part, les solutions appartenant à la seconde courbe, c'est-à-dire les solutions concentrées de ce sel, ont donné des résultats tout différents.

Par le dosage du sulfate dans la solution j'ai reconnu que la quantité de plomb dissous est bien supérieure à la quantité de sulfate en dissolution.

Le résidu, c'est-à-dire l'excès de sulfate de plomb non dissous, contenait au contraire un excès de sulfate et aussi une certaine quantité de calcium ; la provenance de ce dernier n'a pas pu être attribuée à la présence de l'azotate de calcium car le précipité était préalablement bien lavé à l'alcool et ainsi séparé de l'azotate de chaux qui l'imprègne.

Voici le résultat de l'analyse d'un gramme de ce résidu.

Pb	0,582		PbSO ⁴	0,720
SO ⁴	0,329			
Ca	0,080	=	CaSO ⁴	0,270
Total	0,991			0,990

La différence de 10 milligrammes ou 1 pour cent de la matière totale peut être attribuée à la quantité d'eau provenant du sulfate de chaux.

Les résultats de ces analyses m'ont conduit à conclure qu'une quantité de sulfate de chaux se dépose à partir d'une certaine concentration de la liqueur. On peut s'en rendre compte sur les courbes représentant les solubilités du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux (fig. VI). Où on voit bien distinctement que la solution qui se sursature tout d'abord de sulfate de chaux anhydre provenant de l'action de l'azotate de chaux sur le sulfate de plomb, s'hydrate au bout d'un certain temps, et dépose une partie du sulfate de chaux hydraté qui a été dissous en excès, car il est moins soluble que le précédent et la liqueur redissout ensuite une autre quantité de sulfate de plomb jusqu'à ce que la quantité de ce dernier soit suffisante pour établir un équilibre. La quantité de sulfate de chaux déposée croît avec le degré de concentration et de température.

On peut vérifier ce phénomène sans avoir recours à l'analyse chimique, en examinant au microscope le résidu c'est-à-dire l'excès de sulfate de plomb, on voit très distinctement de longues aiguilles transparentes de sulfate de chaux hydratée.

On sait depuis les expériences de M. H. Le Châtelier que le sulfate de chaux anhydre est bien plus

soluble que le sulfate de chaux hydraté et les solutions obtenues avec le sel anhydre se sursaturent très facilement ; mais les solutions sursaturées sont instables, au bout d'un temps plus ou moins long, qui varie suivant les conditions dans lesquelles la solution sursaturée se trouble, et le sulfate de chaux qui jusqu'ici était à l'état de sel anhydre, s'hydrate et l'excès de ce sel se dépose en forme de longs prismes transparents.

Un phénomène analogue a lieu dans la dissolution du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux. On voit d'après ces expériences, que dans les solutions de concentration faible, où le sulfate de chaux provenant de l'action de l'azotate de chaux sur le sulfate de plomb ne dépasse pas la quantité nécessaire pour saturer la liqueur, aucun changement n'a lieu. Ce n'est qu'après avoir dépassé cette limite, et sursaturé ainsi la liqueur de sulfate de chaux qu'une partie de ce dernier se dépose après un certain temps en forme de longues aiguilles transparentes.

On peut se demander, si cette décomposition continue indéfiniment à se produire, et si la solution une fois débarrassée d'un excès de sulfate de chaux, redissout une nouvelle quantité de sulfate de plomb, qui à son tour, dépose l'excès de sulfate de chaux et ainsi tout le sulfate de plomb serait transformé en azotate de plomb, et le résidu c'est-à-dire la matière insoluble, consisterait entièrement en sulfate de chaux.

Les expériences nous montrent qu'il n'en est pas ainsi et que la quantité de sulfate de plomb dissous au bout de 48 heures à la température ordinaire, ou encore plus vite aux températures élevées, n'est

jamais dépassée quelle que soit la durée du contact ; l'équilibre qui s'établit au bout de 48 heures est stable et invariable dans des mêmes conditions et à la même température.

Les tableaux suivants nous indiquent les quantités de sulfate de plomb soluble dans des dissolutions d'azotate de chaux de différentes concentrations et à des températures variées.

Tableau A. — La première colonne indique les nombres de grammes d'azotate de chaux anhydre, dissous dans une quantité suffisante d'eau distillée pour former 1000 cc. de la liqueur.

Ca(NO ₃) ₂ anhydre par 1.000 cc.	Températures	PbSO ₄ dissous par 1.000 cc.
	degrés	
69,4	20	0,696
69,4	100	1,055
138,4	20	1,097
138,7	100	1,664
166,0	20	1,238
166,0	45	1,260
166,0	70	1,382
166,0	100	1,875
208,1	20	1,453
208,1	100	3,390
266,7	20	2,882
266,7	45	2,928
266,7	70	3,556
266,7	100	5,888
297,2	20	3,640
297,2	100	7,329
346,8	20	5,224
346,8	100	10,570
409,4	20	7,413
409,4	45	8,946
409,4	70	9,344
409,4	100	14,896

Tableau B. — La première colonne indique les nombres de grammes d'azotate de chaux dissous dans 1000 cc. d'eau distillée; la troisième colonne indique les quantités de sulfate de plomb dissous dans 1000 cc. d'eau distillée contenant en plus les quantités données de l'azotate de chaux en dissolution.

TABLEAU B

Ca(NO ₃) ₂ dissous dans 1000 cc. H ₂ O	Températures — degrés	PbSO ₄ dissous grammes —
70,65	20	0,707
70,65	100	1,073
146,82	20	1,161
146,82	100	1,762
177,8	20	1,325
177,8	45	1,350
177,8	70	1,480
177,8	100	2,008
227,0	20	1,586
227,0	100	3,698
298,5	20	3,225
298,5	45	3,390
298,5	70	3,982
298,5	100	6,590
337,3	20	4,132
337,3	100	8,318
402,8	20	6,067
402,8	100	12,276
489,6	20	8,909
489,6	45	9,550
489,6	70	11,230
489,6	100	17,902

Le tableau suivant indique la moyenne de la solubilité du sulfate de plomb par 100 grammes d'azotate

de chaux dissous dans différentes quantités d'eau distillée.

Températures — degrés	Ca(NO ₃) ₂ anhydre — grammes	H ₂ O — cc.	PbSO ₄ dissous — grammes
20	100,0	1.401,0	1,003
100	100,0	1.401,0	1,517
20	100,0	681,1	0,798
100	100,0	681,1	1,200
20	100,0	562,4	0,745
100	100,0	562,4	1,129
20	100,0	440,5	0,698
100	100,0	440,5	1,630
20	100,0	334,0	1,076
100	100,0	334,0	2,209
20	100,0	296,6	1,225
100	100,0	296,6	2,467
20	100,0	248,3	1,505
100	100,0	248,3	3,048
20	100,0	204,2	1,819
100	100,0	204,2	3,659

Les tableaux précédents donnent lieu à plusieurs remarques dont voici les principales :

Dans le cas de l'azotate d'ammoniaque, nous avons vu que la quantité de sulfate de plomb dissous est proportionnelle à la quantité d'azotate d'ammoniaque en dissolution ; c'est-à-dire que 100 grammes de ce sel dissolvent toujours la même quantité de sulfate de plomb, à la température ordinaire, la quantité d'eau dans laquelle ce composé était dissous n'ayant aucune influence sur le changement de la solubilité.

Pourtant il n'en est pas de même dans le cas de l'azotate de soude. Nous avons vu que la quantité de sulfate de plomb dissous à la température ordinaire

par 100 grammes de ce sel, diminue à mesure que la liqueur est plus concentrée. Mais ce phénomène n'a lieu que dans les solutions de concentration faible, la quantité de sulfate de chaux dissous dans 1000 cc. d'eau ne doit pas dépasser 201 gr. 44 à la température de 20 degrés ou 165 gr. 76 à la température de 100 degrés.

C'est à ce moment que la quantité de sulfate de chaux formé par la décomposition du sulfate de plomb ne dépasse pas la quantité nécessaire pour saturer la même liqueur aux mêmes conditions; elle contient alors 1.484 grammes de sulfate de plomb en dissolution à 20 degrés, ce qui correspond à 0 gr. 530 de sulfate de chaux et 1 gr. 775 d'azotate de plomb.

A partir de cette concentration la liqueur se sursature de sulfate de chaux, par conséquent elle devient instable et ne tarde pas à rejeter l'excès de sulfate de chaux qui, après un temps plus ou moins long, se dépose sous forme de longues aiguilles transparentes.

C'est à partir du point où la courbe de solubilité prend brusquement une autre direction, que la quantité de sulfate de plomb dissous est relativement plus grande qu'elle n'était antérieurement, au delà, la solubilité augmente considérablement à froid et à chaud à mesure que la solution est plus concentrée, c'est donc le contraire de ce qu'on a observé antérieurement.

Ce phénomène nous réserve quelques surprises et confirme l'hypothèse qu'à partir d'une certaine concentration, la composition de la liqueur est notablement changée, ainsi que les phénomènes physiques.

Pour comprendre ce qui se passe ici, et pour décou-

vrir la raison qui rend le phénomène si différent de celui qui se produit avec les sels de soude et d'ammoniaque, il convient d'examiner quelques propriétés de ce sel.

Examinons tout d'abord comment le sulfate de chaux et l'azotate de plomb agissent l'un sur l'autre, en présence d'une certaine quantité d'azotate de chaux.

Prenons une solution déterminée d'azotate de chaux et dissolvons-y un poids connu d'azotate de plomb, puis ajoutons graduellement le sulfate de chaux, nous constatons que tant que l'on n'a pas dépassé une certaine quantité de ce sel, il n'y a pas formation de précipité, même au bout de plusieurs jours, mais qu'au delà de cette limite, on voit le précipité se former, suivant la quantité de sulfate de chaux en excès introduit après avoir dépassé l'équilibre.

Si maintenant on chauffe ce mélange on constate que la quantité de sulfate de chaux exigée pour former l'équilibre augmente avec la température et que la quantité de ce sel dissous à 100 degrés est considérablement plus grande qu'à la température ordinaire, elle varie suivant le degré de concentration de la liqueur.

Ces résultats s'accordent bien avec ceux que nous fournit la série des expériences ; on constate en particulier que de même qu'une solution d'azotate de chaux contenant une certaine quantité de sulfate de chaux ou d'un autre sulfate est sans action sur le sulfate de plomb, de même une solution de sulfate de chaux ne perd pas tout son sulfate au contact d'un excès d'azotate de plomb.

Considérons maintenant une liqueur qui à t degrés par exemple soit en équilibre, contenant des quantités A et B d'azotate de plomb et de sulfate de chaux. En élevant la température à t' degrés, nous savons que sa composition va changer et que les matières en présence réagiront les unes sur les autres, jusqu'à ce que à t' degrés on atteigne un nouvel état d'équilibre correspondant à des quantités A' et B' de ces sels.

Laissons alors refroidir la liqueur jusqu'à la température t , nous constatons que, aussi longtemps que l'on attende, la décomposition de la liqueur ne reviendra pas aux quantités qu'elle contenait avant qu'on l'ait chauffée, et la solution une fois filtrée est conservée dans un flacon bien bouché, est stable et reste indéfiniment limpide et transparente.

Pourtant il y a des exceptions dans les cas de dissolutions d'une concentration moyenne, c'est-à-dire contenant un peu plus de 201 gr. 44 d'azotate de chaux anhydre dissous dans 1.000 cc. d'eau distillée.

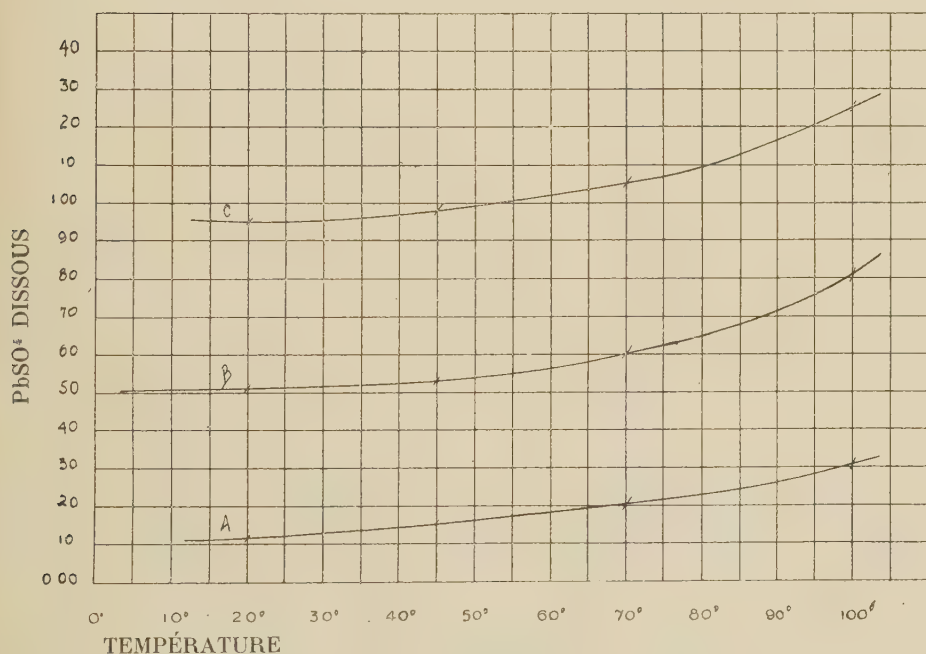
De telles solutions se sursaturent aisément de sulfate de chaux comme je l'ai déjà mentionné antérieurement, mais si la quantité de sulfate de chaux en excès est très petite, la solution reste ainsi sursaturée de sulfate de chaux pendant quelque temps; après un temps plus ou moins long, on voit que la solution devient trouble et ne tarde pas à donner lieu à un dépôt qui consiste en sulfate de chaux hydraté.

Ce phénomène inattendu m'a surpris dans mes premières recherches, ne sachant pas à quelle cause attribuer ce changement.

En suivant attentivement ce phénomène, on voit

que cela s'explique d'une façon très claire en observant les courbes de solubilité dans des concentrations variées. On voit sur la première courbe des points au-dessus de l'endroit où la courbe est coupée. Ces points correspondent aux quantités de sulfate de plomb dissous avant que l'hydratation du sulfate de chaux soit accomplie. Les solutions à cet état sont instables, et l'excès de sulfate de chaux ne tarde pas à se déposer sous forme de longues aiguilles transparentes et permet d'accomplir la dissolution du sulfate de plomb. Les points mentionnés plus haut se déplacent et s'arrêtent sur la seconde courbe.

Solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux.



Courbe III.

On peut s'expliquer par ces faits, les causes du précipité mentionné plus haut, cela montre que la liqueur ainsi sursaturée est instable même dans des solutions filtrées ne contenant pas d'excès de sulfate de chaux hydraté, ce qui a été vérifié du reste par les analyses.

La quantité de PbSO_4 dissous est exprimée en logarithmes, représentant les nombres de grammes dissous dans la quantité considérée.

CHAPITRE VI

APPLICATION DE LA LOI DE VAN'T HOFF

Une fois que l'on a construit l'ensemble des courbes, on peut calculer aisément la solubilité du sulfate de plomb dans une dissolution d'un sel qui favorise sa solubilité, à une concentration quelconque et à une température donnée.

On peut chercher à appliquer à ces expériences la loi de Van't Hoff en employant les coefficients calculés d'après les observations cryoscopiques et les conductibilités électriques. De fait les résultats de ce calcul ne concordent pas toujours exactement cependant si l'on tient compte des procédés expérimentaux si différents, on peut s'attendre à un écart plus ou moins grand.

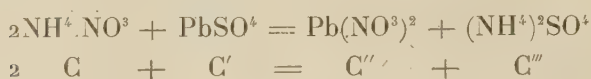
Les écarts sont attribuables à diverses causes parmi lesquelles les plus importantes sont : le fait que j'ai opéré avec les solutions très concentrées tandis que la loi de Van't Hoff ne s'applique qu'aux solutions de concentration très faible.

D'autre part j'ai dû supposer par le calcul que la concentration à saturation du sulfate de plomb est

constante, ce qui peut causer un écart plus ou moins notable.

Il est cependant intéressant de comparer les résultats déduits ainsi de mes expériences, avec les valeurs obtenues par les calculs en appliquant la loi de Van't Hoff.

Azotate d'ammoniaque. — Dans le cas de l'azotate d'ammoniaque l'écart n'est pas très grand.



d'où on a :

$$\frac{\text{C}^2\text{i} \cdot \text{C}'\text{i}'}{\text{C}''\text{i}'' \cdot \text{C}'''\text{i}'''} = \text{constante K.}$$

Considérant que le sulfate de plomb est à saturation par conséquent égal, à la constante, il reste :

$$\frac{\text{C}^2\text{i}}{\text{C}'\text{i}' \cdot \text{C}''\text{i}''} = \text{K.}$$

ou en remarquant que d'après le mode d'opération $\text{C}'' = \text{C}'''$.

$$2\text{iLgC} - (\text{i}'' + \text{i}''') \text{LgC}'' = \text{LgK.}$$

Introduisant dans cette formule les données expérimentales correspondantes à deux concentrations différentes de l'azotate d'ammoniaque il vient :

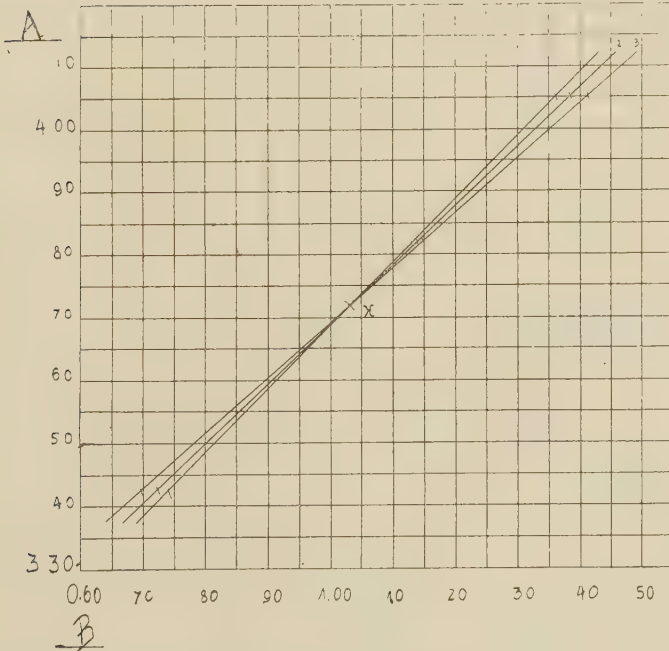
$$\begin{array}{l} 2\text{iLgC}_0 - (\text{i}'' + \text{i}''') \text{LgC}''_0 = \text{LgK} \\ 2\text{iLgC}_1 - (\text{i}'' + \text{i}''') \text{LgC}''_1 = \text{LgK.} \end{array}$$

ou :

$$\frac{\text{LgC}_0 - \text{LgC}_1}{\text{LgC}''_0 - \text{LgC}''_1} = \frac{\text{i}'' + \text{i}'''}{2\text{i}}$$

La table suivante donne les valeurs de $\frac{i'' + i'''}{2i}$ calculées d'après les observations cryoscopiques et la conductibilité électrique $\frac{\text{LgC}_0 - \text{LgC}_1}{\text{LgC}''_0 - \text{LgC}''_1}$ observés d'après la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque.

$\frac{i'' + i'''}{2i}$		$\frac{\text{LgC}_0 - \text{LgC}_1}{\text{LgC}''_0 - \text{LgC}''_1}$	
Calculé d'après les observations cryoscopiques	Calculé d'après la conductibilité électrique	D'après la solubilité du sulfate de plomb temp.	
1,14	1,25	20°	0,96
		70°	0,95
		100°	0,81



Courbe IV.

Ces courbes représentent la solubilité du sulfate de plomb dans des solutions d'azotate d'ammoniaque de concentrations variées à la température constante.

A, nombres de millimolécules d'azotate d'ammoniaque dissous dans 1.000 cc. d'eau exprimés en logarithmes.

B, nombres de millimolécules de sulfate de plomb dissous, exprimés en logarithmes.

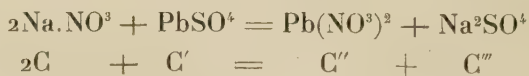
La courbe 1, la quantité de sulfate de plomb dissous à la température de 20 degrés.

La courbe 2, la quantité de sulfate de plomb dissous à la température de 70 degrés.

La courbe 3, la quantité de sulfate de plomb dissous à la température de 100 degrés.

X La concentration de l'azotate d'ammoniaque, où la quantité de sulfate de plomb dissous est constante et ne varie pas avec le changement de la température. Elle contient 422,4 grammes d'azotate d'ammoniaque dissous dans 1.000 cc. d'eau, la quantité de sulfate de plomb dissous est de 3,577 grammes dans la quantité considérée de la solution.

Azotate de soude. — Dans le cas de l'azotate de soude les valeurs sont très rapprochées :



d'où on a :

$$\frac{\text{C}_{2i} . \text{C}'_i}{\text{C}''_i . \text{C}'''_i} = \text{const.}$$

Considérant que le sulfate de plomb est à satura-

tion, par conséquent égal à la constante, il nous reste :

$$\frac{C_2 i}{C'' i'' \cdot C''' i'''} = \text{const.}$$

ou :

$$2i \text{Lg} C - (i'' + i''') \text{Lg} C'' = \text{Lg} K$$

Introduisant dans cette formule les données expérimentales correspondantes à deux concentrations différentes de l'azotate de soude, il vient :

$$\begin{aligned} 2i \text{Lg} C_0 - (i'' \times i''') \text{Lg} C''_0 &= \text{Lg} K \\ 2i \text{Lg} C_1 - (i'' \times i''') \text{Lg} C''_1 &= \text{Lg} K \end{aligned}$$

ou :

$\frac{i'' \times i'''}{2i}$	$\frac{\text{Lg} C_0 - \text{Lg} C_1}{\text{Lg} C''_0 - \text{Lg} C''_1}$	$\frac{\text{Lg} C_0 - \text{Lg} C_1}{\text{Lg} C''_0 - \text{Lg} C''_1}$
Calculée d'après les observations cryoscopiques	Calculée d'après les conductibilités électriques	Observée d'après la solubilité de PbSO_4
—	—	—
1,47	1,27	t. 20° 1,33
		t. 45° 1,12
		t. 100° 1,03

Les courbes 4, 5 représentent la solubilité du sulfate de plomb dans des solutions d'azotate de soude de concentrations variées à la température constante.

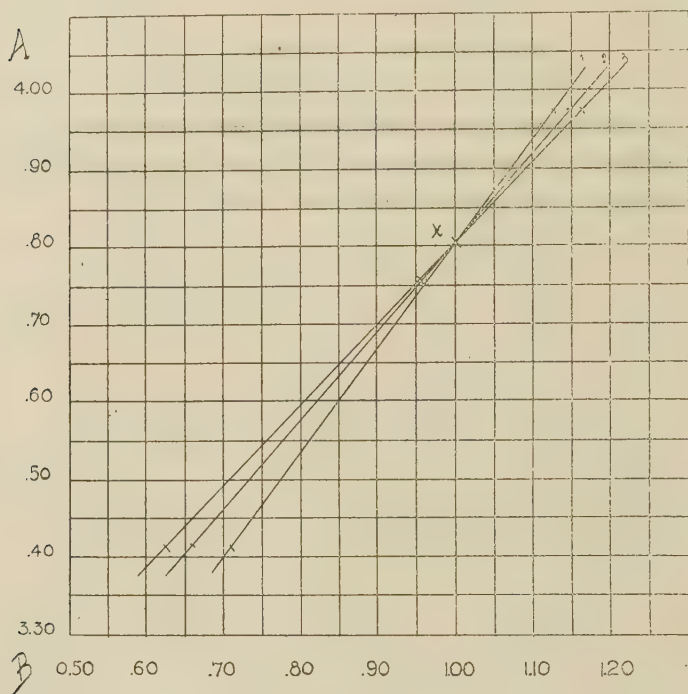
A, nombres des millimolécules d'azotate de soude dissous dans 1.000 cc. d'eau, les nombres sont exprimés en logarithmes.

B, nombres des millimolécules du sulfate de plomb dissous exprimés en logarithmes.

La courbe 1, la quantité de sulfate de plomb dissous à la température de 20 degrés.

La courbe 2, la quantité de sulfate de plomb dissous à la température de 45 degrés.

La courbe 3, la quantité de sulfate de plomb dissous à la température de 100 degrés.



Courbe V.

X , la concentration, où la quantité de sulfate de plomb dissous reste constante et ne varie pas avec le changement de la température. Elle contient en ce moment 535,6 grammes d'azotate de soude, dissous dans 1.000 cc. d'eau, la quantité de sulfate de plomb dissous est de 3,316 grammes dans la quantité considérée de la solution.

Azotate de chaux. — Dans le cas d'azotate de chaux,

le phénomène est tout à fait différent à celui que nous avons observé dans l'azotate d'ammoniaque et dans l'azotate de soude, où les courbes de solubilité se ressemblent les unes aux autres et qui nous montrent que la solubilité du sulfate de plomb s'accomplit de la même manière dans ces deux sels.

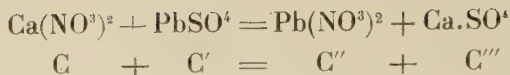
Dans le cas d'azotate de chaux, la solubilité du sulfate de plomb, dans des solutions à concentrations variées, à la température constante, donne lieu à deux ordres de courbes. La première pour la solubilité du sulfate de plomb dans des solutions de concentrations faibles, où la quantité totale de sulfate de chaux formé par la décomposition du sulfate de chaux reste en dissolution.

La seconde pour la solubilité du sulfate de plomb dans des solutions concentrées, où une partie de sulfate de chaux se dépose, et la solution reste saturée de sulfate de chaux hydraté.

J'ai déjà mentionné antérieurement que j'ai dû supposer le sulfate de plomb à saturation, par conséquent égal à la constante, ce qui pouvait donner lieu à quelques écarts.

Dans le cas d'azotate de chaux, il en est de même pour le sulfate de chaux, j'ai été obligé de supposer à saturation dans les deux cas ce qui peut évidemment agrandir les écarts déjà constatés.

Dans le premier cas le coefficient i de sulfate de chaux était remplacé par le coefficient i de sulfate de magnésie, par conséquent les calculs ne sont qu'approximatifs.



d'où on a :

$$\frac{C_i \cdot C_i'}{C''_i \cdot C'''_i} = K$$

Considérant que le sulfate de plomb est à saturation, par conséquent égal à la constante, il reste :

$$\frac{C_i}{C''_i \cdot C'''_i} = K$$

ou en remarquant que d'après le mode d'opération $C'' = C''' 2i \text{Lg} C - (i'' + i''') \text{Lg} C = \text{Lg} K$.

Introduisant dans cette formule les données expérimentales correspondant à des concentrations différentes de l'azotate de chaux, il vient :

$$i \text{Lg} C_0 - (i'' + i''') \text{Lg} C''_0 = \text{Lg} K$$

$$i \text{Lg} C_1 - (i'' + i''') \text{Lg} C''_1 = \text{Lg} K$$

ou

$$\frac{\text{Lg} C_0 - \text{Lg} C_1}{\text{Lg} C''_0 - \text{Lg} C''_1} = K$$

La table suivante donne les valeurs de $\frac{i'' + i'''}{i}$ calculées d'après les observations cryoscopiques et la conductibilité électrique et les valeurs $\frac{\text{Lg} C_0 - \text{Lg} C_1}{\text{Lg} C''_0 - \text{Lg} C''_1}$ observées d'après la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux.

$\frac{i'' + i'''}{i}$		$\frac{\text{Lg} C_0 - \text{Lg} C_1}{\text{Lg} C''_0 - \text{Lg} C''_1}$
Calculé d'après les observations cryoscopiques	Calculé d'après la conductibilité électrique	D'après la solubilité du sulfate de plomb
1,51	1,50	1,42

Dans le second cas, le sulfate de plomb est à saturation, par conséquent supposé égal à la constante ; on a donc :

$$\frac{Ci.Ci''}{C''i''.C'''i'''} = K$$

ou

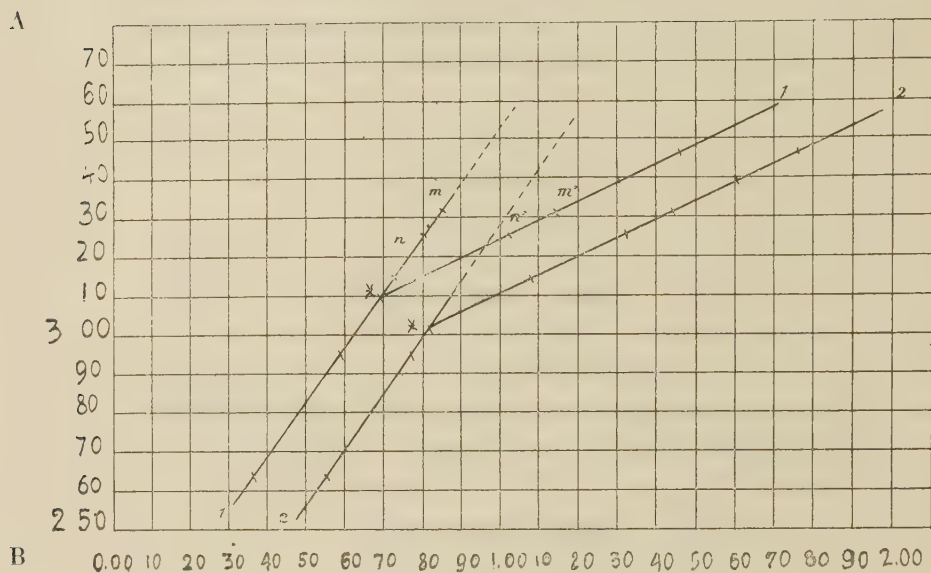
$$iLgC - iLgC'' = LgK$$

Introduisant dans la formule les données expérimentales correspondant à des concentrations différentes d'azotate de chaux, il vient :

$$\frac{LgC_0 - LgC_1}{LgC''_0 - LgC''_1} = \frac{i''}{i}.$$

La table suivante donne les valeurs de $\frac{i''}{i}$ calculées d'après les observations cryoscopiques et la conductibilité électrique et $\frac{LgC_0 - LgC_1}{LgC''_0 - LgC''_1} = K$, d'après la solubilité de sulfate de plomb.

$\frac{i''}{i}$		$\frac{LgC_0 - LgC_1}{LgC''_0 - LgC''_1}$
Calculée d'après les observations cryoscopiques	Calculée d'après la conductibilité électrique	Observée d'après la solubilité de $PbSO_4$
1,00	1,12	0,47



Courbe VI.

On voit, d'après ces courbes, que la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux s'accomplit d'une manière différente de celle que nous avons observée dans les cas précédents.

Les courbes suivent toujours la même direction à toutes les températures, par conséquent la constante K ne varie pas avec les températures comme dans les cas d'azotate d'ammoniaque et d'azotate de soude.

A, nombres de millimolécules d'azotate de chaux dissous dans 1000 cc. d'eau, exprimés en logarithmes.

B, nombres de millimolécules de sulfate de plomb dissous dans les quantités considérées, exprimés en logarithmes.

La courbe 1, la quantité de sulfate de plomb dissous à 20 degrés.

La courbe 2, la quantité de sulfate de plomb dissous à la température de 100 degrés.

X et X', les concentrations où la solution est saturée de sulfate de chaux, c'est à partir de cette concentration que l'excès de sulfate de chaux se dépose.

A la température de 20 degrés la solution consiste en 201 gr. 44 dissous dans 1.000 cc. d'eau, elle dissout en cette concentration 1.484 grammes de sulfate de plomb ou 0 gr. 530 de sulfate de chaux et 1.775 grammes d'azotate de plomb.

A la température de 100 degrés la solution contient 165 gr. 76 d'azotate de chaux anhydre dissous dans 1000 cc. d'eau, elle dissout 1 956 grammes de sulfate de plomb ou 0 gr. 878 de sulfate de chaux et 2.137 grammes d'azotate de plomb.

n , m indiquent les quantités de sulfate de plomb dissous dans des solutions considérées, déterminées par le dosage après 24 heures de contact.

n' , m' les mêmes déterminées par un dosage ultérieur.

CHAPITRE VII

DOSAGE DES SELS DE PLOMB

Les propriétés des azotates, que nous retrouvons du reste dans d'autres sels, conduisent à conclure, qu'il n'est pas possible de doser le plomb à l'état de sulfate dans une liqueur renfermant des azotates ; la présence de ces sels amenant la décomposition partielle du sulfate de plomb, on n'obtiendrait que des résultats inexacts.

Il serait intéressant de comparer la solubilité du sulfate de plomb avec les autres sels de plomb, qui sont comme le précédent insolubles ou peu solubles dans l'eau pure.

Un sel de plomb très rapproché par ses propriétés physiques du sulfate de plomb, est le chromate.

Le sulfate de plomb se dissolvant en quantité considérable dans les dissolutions des différents sels, on pourrait s'attendre aux mêmes résultats dans le cas du chromate.

Les nombreuses expériences que j'ai faites dans des dissolutions de ces sels de concentrations variées et à différentes températures m'ont conduit à conclure

qu'il n'en est pas ainsi, et contrairement à ce qu'on observe dans le cas du sulfate de plomb, le chromate de plomb reste complètement insoluble dans ces dissolutions.

En outre le dosage de plomb à l'état de chromate présente de nombreux avantages, qui nous sont bien connus, car on peut par ce moyen déterminer la quantité de plomb par le titrage volumétrique.

Si on ajoute à une solution d'un sel de plomb un volume connu d'une solution titrée de chromate neutre de potasse, il se forme du chromate de plomb et l'excès de K_2CrO_4 reste en dissolution et peut être déterminé moyennant une solution titrée d'un sel ferreux ; après avoir déterminé la quantité de chromate de potasse non décomposé on sait combien de CrO_4 s'est combiné avec le sel de plomb pour former le chromate de plomb.

Dans le cours de mes recherches je me suis servi du chromate neutre de potasse comme réactif, et les sels de plomb ont été dosés à l'état de chromate de plomb gravimétriquement.

Evidemment je n'ai pas pu adopter la méthode volumétrique qui donne déjà des résultats excellents, suffisants pour les déterminations ordinaires et rend le dosage plus simple et plus rapide, car malgré ces avantages il n'est pas possible de déterminer la quantité de plomb aussi exactement que par le procédé gravimétrique.

J'ai opéré dans mes analyses par le procédé suivant :

A un volume connu de la liqueur à analyser, un certain volume d'une solution titrée de chromate

neutre de potasse, a été additionné, le chromate de plomb formé a été séparé par filtration avec grand soin et dosé ensuite par le procédé gravimétrique. D'autre part la quantité de chromate de potasse en excès dans la liqueur filtrée, était déterminée par le titrage volumétrique et ainsi il m'était possible de vérifier l'exactitude du premier dosage et d'éviter toutes causes d'erreurs.

Pour doser les sels de plomb à l'état de chromate dans une solution d'un sel qui favorise la solubilité du sulfate de plomb, on doit opérer dans une solution neutre; en présence d'un excès d'acide sulfurique, chlorhydrique ou azotique, aussi bien que d'un excès d'alcali; potasse, soude ou ammoniaque, le chromate de plomb est un peu soluble, la solubilité augmente avec la quantité d'acide ou d'alcali en excès. On peut s'en rendre compte de la manière suivante : Quand on ajoute à une dissolution neutre d'azotate d'ammoniaque, d'azotate de soude ou d'azotate de chaux une certaine quantité de chromate de plomb, en agitant fréquemment le mélange, même après plusieurs jours la liqueur reste parfaitement incolore aussi bien en traitant le mélange aux températures élevées qu'à la température ordinaire; ce qui nous indique immédiatement, et sans avoir recours à l'analyse, que le chromate de plomb est resté insoluble, car dans le cas contraire, la liqueur serait colorée, par le sel de chrome dissous, et si l'on fait passer dans la liqueur filtrée un courant d'hydrogène sulfuré, la couleur de la liqueur ne varie pas et reste parfaitement incolore ce qui confirme qu'elle ne contient aucune trace de plomb en dissolution.

D'autre part, si l'on ajoute à ces mélanges un petit excès d'acide sulfurique (1), chlorhydrique ou azotique ou de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque, au bout de peu de temps la liqueur surnageante est colorée en jaune d'une façon plus ou moins prononcée, suivant les quantités des acides ou des alcalis en excès. un courant d'hydrogène sulfuré, dans la liqueur filtrée met aisément en évidence qu'une partie de plomb se trouve en dissolution, l'alcool n'augmente pas la solubilité. L'acide acétique où nous savons que les sels de plomb en dissolution dans un azotate peuvent être précipités par un excès d'acide sulfurique ou d'un sulfate, mais ce phénomène n'a lieu qu'en présence d'un grand excès de ce réactif ; le précipité ne se forme pas immédiatement ; ce n'est qu'après un temps plus ou moins long que la liqueur qui était d'abord limpide devient trouble et le sulfate de plomb se dépose sous forme de petits cristaux transparents, ainsi l'action de ce réactif peut passer inaperçue soit que la quantité d'acide sulfurique n'ait pas été suffisamment grande pour précipiter une partie de ce sel, ou que l'on n'ait pas attendu assez longtemps pour voir former les cristaux de sulfate de plomb.

Le chromate de potasse comme réactif peut être avantageusement employé dans ce cas, même pour les analyses qualitatives, car la moindre trace de ce dernier introduite dans une solution d'un sel de plomb, en présence d'un azotate, donne immédiatement lieu à un précipité de chromate de plomb insoluble dans

(1) H_2SO_4 NaOH et KOH s'applique seulement pour l'azotate d'ammoniaque et l'azotate de soude car dans le cas de l'azotate de chaux elle donnerait lieu à un précipité.

l'azotate, et la quantité de chromate de plomb formé, correspond à la quantité de chromate de potasse introduit.

Malgré les nombreux avantages de la détermination de la quantité de plomb en dissolution à l'état de chromate, cette méthode ne peut pas être appliquée dans tous les cas. Au moyen de ce procédé on peut doser le plomb dans des solutions ne contenant pas une quantité trop faible d'un sel de plomb en dissolution, elle doit contenir au moins 05 gr., de ce sel par un litre de la liqueur.

Les solutions contenant seulement des petites traces de plomb, présentent quelques difficultés et ne peuvent pas être déterminées au moyen de chromate de potasse. Ce dernier donne lieu à un précipité très fin et assez lourd, ce qui rend la filtration et le dosage un peu difficiles ; grâce à sa finesse et sa pesanteur, le chromate de plomb en suspension dans un volume considérable de la liqueur, est presque invisible.

Dans ce cas je me suis servi de l'hydrogène sulfuré comme réactif ; ce réactif possède de nombreux avantages, pour déterminer la quantité de plomb dissous dans des solutions qui renferment une très petite quantité de ce sel ; comme il en est dans le cas de la solution du sulfate de plomb dans l'eau.

Le sulfure de plomb, grâce à son volume considérable et à sa coloration noire peut être identifié aisément, même dans des solutions où la quantité du sel de plomb dissous est inférieure à un milligramme par 1000 cc. Ce réactif étant extrêmement sensible et complètement insoluble peut être avantageusement appliqué pour déterminer la solubilité du sul-

fate de plomb dans l'eau, comme je l'ai démontré dans mes expériences.

J'ai déjà mentionné antérieurement, quelles sont les précautions à prendre pour séparer le sulfure de plomb de la liqueur dans laquelle il se trouve en suspension, pour éviter qu'il passe à travers le filtre, et comment il faut opérer pour le filtrer.

Après avoir fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution contenant une très petite quantité de plomb en dissolution, la solution prend une teinte jaune, brun ou noire, suivant la quantité de plomb qui se trouve dans la liqueur ; dans des cas où la quantité de plomb est très faible, le sulfure de plomb reste en suspension et forme une solution presque transparente.

Au début de mes analyses, j'avais quelques difficultés pour filtrer telle solution, mais j'ai réussi à la filtrer aisément en ajoutant à la liqueur, après avoir fait passer un courant d'hydrogène sulfuré quelques gouttes d'acide sulfurique dilué.

Le sulfure de plomb qui se trouve en suspension et forme presque une solution transparente, ne tarde pas à se précipiter en présence de l'acide sulfurique et peut être séparé facilement du liquide qui surnage sur le filtre.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats acquis au cours de ce travail sont les suivants :

1° J'ai déterminé la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau pure, et en présence de l'acide sulfurique, la solubilité à différentes températures, et la rapidité de la dissolution à la température ordinaire et aux températures élevées.

Par de multiples expériences, j'ai démontré que la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau est due à sa décomposition en hydrate d'oxyde de plomb et acide sulfurique ;

2° J'ai déterminé la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque et démontré que la solubilité ne varie pas régulièrement avec les températures dans des dissolutions de concentrations variées, et que le changement est notablement modifié par la concentration de la liqueur.

La solubilité est très rapide et déjà, après 15 minutes de contact, une grande partie de sulfate de plomb est dissoute ; la durée du contact nécessaire pour obtenir une solution saturée à différentes températures était également déterminée ;

3° J'ai démontré la solubilité du sulfate de plomb

dans l'azotate de soude et déterminé sa solubilité à des températures variées et dans des dissolutions de différentes concentrations ; la solubilité s'accomplit d'une façon analogue à celle de l'azotate d'ammoniaque, j'ai signalé quelques petites différences entre les deux cas ;

4° J'ai démontré et déterminé la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux à différentes températures, l'influence de la concentration, et prouvé que la solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux ne s'accomplit pas de la même manière que dans les cas de l'azotate d'ammoniaque et de l'azotate de soude.

J'ai démontré qu'à partir d'une certaine concentration la liqueur se sursature de chaux provenant du sulfate de plomb décomposé, cette solution est instable, et au bout d'un certain temps l'excès de sulfate de chaux se décompose en forme de longues aiguilles transparentes de sulfate de chaux hydraté. La concentration à partir de laquelle ce phénomène a lieu varie avec la température ; elle a été déterminée à des températures variées.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1

CHAPITRE PREMIER

Historique	4
Solubilité du sulfate de plomb dans l'acide chlorhy- drique	4
— dans l'acide bromhydrique	5
— dans l'acide iodhydrique	5
— dans l'acide fluorhydrique	5
— dans l'acide borique et les borates	5
— dans l'acide carbonique	6
— dans l'acide azotique	6
— dans les nitrates de potasse	7
— dans les carbonates alcalins	7
— dans le carbonate de soude	8
— dans le carbonate d'ammoniaque	8
— dans l'ammoniaque	8
— dans le chlorure de sodium	9
— dans le chlorhydrate d'ammoniaque	10
— dans le bromure de potassium	10
— dans l'iodure de potassium	10
— dans le fluorure de potassium	10
— dans le cyanure de potassium	10

	Pages
Solubilité du sulfate de plomb dans le chlorate de potasse.	10
— dans l'acétate de soude	11
— dans l'acétate d'ammoniaque	11

CHAPITRE II

Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau.	13
Dosage du plomb.	15
Influence de la température et de la durée du contact.	16
Tableau de la solubilité du sulfate de plomb dans l'eau	17
Solubilité du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique.	18
Solubilité de l'hydrate d'oxyde de plomb dans l'eau	22
Solubilité dans l'acide sulfurique	23

CHAPITRE III

Solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque	24
Tableaux de solubilité 27, 29, 32, 33,	34
Influence de la température et de la durée du contact	27
Solubilité du sulfate de plomb en présence d'un excès de sulfate d'ammoniaque	33
Courbes de solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque	35

CHAPITRE IV

Solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de soude.	37
Tableaux de solubilité 38, 39, 40, 42,	43
Influence de la température et de la durée du contact.	38
Courbes de solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de soude	44

CHAPITRE V

	Pages
Solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux.	45
Tableaux de solubilité. 46, 47, 48, 53, 54,	55
Influence de la température et de la durée du contact.	47
Courbes de solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux	59

CHAPITRE VI

Application de la loi de Van't Hoff.	61
Dans l'azotate d'ammoniaque	62
Courbes de solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate d'ammoniaque	64
Dans l'azotate de soude	65
Courbes de solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de soude	66
Dans l'azotate de chaux	67
Courbes de solubilité du sulfate de plomb dans l'azotate de chaux	70

CHAPITRE VII

Dosage des sels de plomb.	72
CONCLUSIONS	78

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Cryoscopie. — Étude cryoscopique des solutions complexes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 2 juin 1909.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

